

Université de Haute Alsace
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

THÈSE

Présentée par

Sofia TELITEL

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE DES MATÉRIAUX DE L'UNIVERSITÉ DE
HAUTE ALSACE**

**Des systèmes amorceurs hautes performances
pour les photopolymérisations radicalaires, cationiques
ou radicalaires contrôlées**

Soutenance publique le 24 Septembre 2015 devant le jury composé de :

Pr. Mathias Destarac	Université Paul Sabatier	Rapporteur
Dr. Franck d'Agosto	CNRS - Université de Lyon 1	Rapporteur
Dr. Jean-François Lutz	CNRS - Université de Strasbourg	Examineur
Dr. Didier Gigmes	CNRS - Université Aix-Marseille	Examineur
Pr. Jacques Lalevée	Université de Haute-Alsace	Directeur de thèse
Dr. Fabrice Morlet-Savary	CNRS - Université de Haute-Alsace	Co-directeur de thèse

A mes parents,

Frères et sœurs,

Ma famille

REMERCIEMENTS

Les travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), sous la direction du Prof. Jacques Lalevée et du Dr. Fabrice Morlet-Savary.

J'aimerais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Jacques Lalevée pour tout ce qu'il m'a appris durant ces années passées au sein de son équipe. Par sa disponibilité, sa confiance, son soutien et surtout ses conseils, j'ai pu mener à bien cette thèse. Je le remercie également d'avoir toujours su valoriser mon travail, me donnant ainsi la motivation d'aller toujours plus loin et d'en savoir plus. C'est au travers de ses connaissances, son enthousiasme et sa pédagogie que j'ai pris goût à la recherche scientifique. Son optimisme m'a permis de ne jamais baisser les bras dans les moments difficiles. Un très grand merci Jacques !

Je tiens également à remercier Fabrice Morlet-Savary pour toute son aide, sa bonne humeur et ses qualités humaines d'écoute, tout ceci m'a permis de travailler dans un cadre convivial. Je le remercie grandement pour la relecture de ce manuscrit. Bien évidemment, je tiens à exprimer ma gratitude au Dr. Mohamad-Ali Tehfe pour ce qu'il m'a appris tout au long de ces années de thèse. Ma reconnaissance va également à Tuba Kavalli, qui m'a facilité le travail de recherche en travaillant quelques mois dessus. Par sa joie de vivre, sa gentillesse et sa grande générosité, j'ai découvert une amie. Un grand merci à vous trois.

Mes remerciements vont également aux Dr. Franck d'Agosto, Pr. Mathias Destarac, Dr. Jean-François Lutz et au Dr. Didier Gigmes qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse et d'examiner mes travaux.

Naturellement je tiens à remercier tous les collaborateurs, sans qui ces travaux auraient été incomplets. Etant donné que j'ai travaillé sur deux sujets ANR, il y a beaucoup de personnes que je souhaite remercier, j'espère ne pas en oublier. Tout d'abord, pour l'ANR NHC-X, le Prof. Dennis

Curran (Pittsburgh-USA), le Dr. Nicolas Blanchard (Mulhouse) et le Dr. Emmanuel Lacôte (Lyon). Puis, pour l'ANR IMPACT, le Dr. Didier Gigmes, le Dr. Yohann Guillaneuf, le Dr. Frédéric Dumur (Aix Marseille) et le Dr. Olivier Soppera (Mulhouse). Enfin, je remercie également d'autres collaborateurs comme le Dr. Christophe Detrembleur (Liège-Belgique), le Prof. Louis Fensterbank (Paris), le Prof. Jean-Philippe Goddard (Mulhouse) et le Dr. Cyril Ollivier (Paris).

Je remercie le Dr. Julien Poly, pour son humour et pour m'avoir formé à la GPC (d'ailleurs désolée pour la verrerie que j'ai cassée !). Mes remerciements vont également à Julien Bosson et au Dr. Jean-Louis Clément, merci pour la synthèse des alcoxyamines ! Durant ma thèse j'ai également eu l'occasion de collaborer avec Frida Nzulu, je la remercie pour tous ses messages d'encouragement. Enfin, je souhaite remercier Siham Telitel, qui est à la fois ma sœur jumelle et ma collègue dans l'ANR IMPACT (oui ça fait beaucoup tout ça !). Merci pour l'aide que tu m'as apportée aussi bien pour le côté professionnel que pour le côté personnel.

Je vais continuer en remerciant mes amis scientifiques, Haifaa, Qizhi (passionné par les sciences, tout comme moi !), Jing & Pu, David (& Tuba :)), Farid, Laura, Mariem, Bernadette, Wajdi, Emel, Marie-Paule, Aissam, Benjamin et Baptiste. Je remercie également mes amis non scientifiques, c'est-à-dire, Lamia, Nabila et Hayat. J'ai passé des moments inoubliables avec vous. Merci !

Mes derniers remerciements sont particulièrement adressés à ma famille. Tout d'abord à mes parents, puis à mes frères et sœurs. Je remercie Assia, Karima (paix à son âme), Linda (merci encore d'avoir fait le déplacement pour assister à ma soutenance :)), Nadia, Amel, Soumia, Nasreddine (alias le cameraman/photographe de ma soutenance :)), Kamel, Hichem et Bilel. Également ma belle-soeur Fanny (pour tes bons plats !), mes beaux-frères Mehdi, Majid, puis mes p'tites nièces Hynd, Chaima, Dorine et Cyrielle. Un énorme merci pour le soutien que vous m'avez apporté

durant toutes ces années d'étude. Bien évidemment, je remercie mes oncles et tantes Nabil, Dalila, Azzedine, Fatima, Sahad d'avoir pu se libérer pour assister à ma soutenance.

Enfin, merci à toutes les autres personnes de l'IS2M (le personnel, les étudiants...).

SOMMAIRE

Abréviations	i
Introduction générale	1
Partie I : Une chimie radicalaire originale construite sur les radicaux boryles	10
Chapitre I : Généralités.....	11
1- Introduction.....	11
2- Enjeux.....	12
3- Mécanismes de photopolymérisation	12
a) L'amorçage	12
b) La propagation.....	13
c) La terminaison.....	13
4- Propriétés du photosensibilisateur (<i>PS</i>)	15
5- Inhibition causée par l'oxygène.....	15
6- Processus moléculaire lors de l'irradiation d'une molécule.....	16
7- Les mécanismes réactionnels à l'état excité	17
8- Les systèmes photoamorceurs de <i>Type I</i> et de <i>Type II</i>	18
a) Photoamorceurs de <i>Type I</i>	18
b) Photoamorceurs de <i>Type II</i>	19
9- Cinétiques de photopolymérisation	21
10- Stratégie adoptée	22
Chapitre II : Formation des radicaux boryles à partir d'un système photoamorceur de <i>Type II</i>	23
1- Introduction.....	23
2- Cinétiques de photopolymérisation en présence d'organoboranes.....	26
a) Cinétiques de polymérisation en laminé	27

b) Cinétiques sous air	28
3- Formation des radicaux boryles.....	29
4- Mécanismes réactionnels	31
a) Mécanisme général	31
b) En présence d'oxygène	32
5- Conclusion	33
Chapitre III : Formation des radicaux boryles par un système photoamorceur de Type I.....	35
1- Introduction.....	35
2- Propriétés d'absorption	36
3- Cinétiques de photopolymérisation	38
a) Photoamorceurs de <i>Type I</i>	38
b) Sensibilisation par l'isopropylthioxanthone (ITX)	40
4- Mise en évidence des radicaux boryles par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	41
5- Conclusion	42
Chapitre IV : Systèmes amorceurs générant des radicaux boryles sous lumière visible.....	53
1- Introduction.....	53
2- Système photoamorceur colorant / disulfure / organoborane.....	53
a) Photopolymérisation amorcée par le système colorant / disulfure / organoborane..	55
b) Photolyse.....	56
c) Étude par RPE spin-trapping.....	56
3- Système photoamorceur colorant / sel de sulfonium / organoborane.....	58
a) Cinétiques de photopolymérisation.....	58
b) Photolyse.....	59
4- Mécanismes réactionnels	60
5- Photopolymérisation dans l'eau	61
6- Conclusion	62

Partie II : La photopolymérisation cationique sous lumière visible	68
Chapitre I : Généralités.....	69
1- Introduction.....	69
2- Les enjeux.....	69
3- Stratégie adoptée.....	70
4- La polymérisation cationique sensibilisée par des radicaux : FRPCP.....	70
5- L'utilisation des silanes.....	72
6- Conclusion	73
Chapitre II : Photopolymérisation cationique amorcée par des dérivés de pyrrométhènes et un boranil	74
1- Introduction.....	74
2- Propriétés d'absorption des colorants	76
3- Photopolymérisation cationique.....	77
a) Divinyl éther (DVE-3).....	77
b) EPOX et EPOX-Silicone (EPOX-Si)	79
4- Mécanismes réactionnels	80
5- Formation de réseaux mixtes (radicalaire / cationique).....	82
a) Cinétique de polymérisation du mélange TMPTA/DVE-3.....	83
b) Mécanisme de formation du réseau polymère.....	84
6- Conclusion	84
Chapitre III : Des molécules aromatiques utilisées comme nouveaux systèmes amorceurs de photopolymérisation cationique	91
1- Introduction.....	91
2- Propriétés d'absorption et de fluorescence des dérivés de cétones aromatiques	92
a) L'absorption	92
b) La fluorescence	94
3- Des structures de type donneur- π -accepteur pour la photopolymérisation du DVE-3	94
a) Polymérisation du DVE-3.....	95
b) Quenching de fluorescence	96

4- Utilisation de dérivés pyréniques pour la photopolymérisation de l'EPOX dans des conditions douces d'irradiation	97
a) Cinétiques de photopolymérisation	97
b) Mécanismes réactionnels.....	99
5- Conclusion	100
Chapitre IV : Le squelette 1,3-bis(dicyanométhylène)indane utilisé comme (photo)amorceur de polymérisation cationique	101
1- Introduction.....	101
2- Le CN_1 comme amorceur de polymérisation cationique à TA	102
a) La polymérisation de l'EPOX sous irradiation.....	102
b) Mécanisme réactionnel de CN_1	103
3- Le processus d'activation photochimique	105
a) La photopolymérisation cationique	105
b) Mécanismes réactionnels.....	106
4- Synthèse d'un nouveau sel d'iodonium présentant une absorption dans le visible...	107
5- Conclusion	108
Partie III : La photopolymérisation radicalaire contrôlée.....	114
Chapitre I : Généralités.....	115
1- Introduction.....	115
2- Les enjeux.....	115
3- Les critères d'une polymérisation contrôlée/vivante	117
4- Mécanisme.....	118
a) La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).....	118
b) Le transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)	118
c) La polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP)	119
5- La photopolymérisation radicalaire contrôlée : les premières tentatives.....	121
a) Les photoiniferters.....	121
b) L'ATRP activée par la lumière	122
c) La RAFT amorcée par voie photochimique	123

d) Vers la « Nitroxide Mediated PhotoPolymerization » NMP2.....	124
6- Conclusion	125
Chapitre II : Comparaison des propriétés photochimiques entre alcoxyamines et macroalcoxyamines	126
1- Introduction.....	126
2- Les propriétés photochimiques	127
a) Spectre d'absorption	128
b) Photolyse laser éclair (LFP)	129
c) Formation sélective des nitroxydes sous irradiation	130
3- Les propriétés de réamorçage	132
a) Photopolymérisation radicalaire sur film	132
b) Modification de surface : hydrophile/hydrophobe	133
4- Les réactions secondaires.....	134
5- Influence de la nature du groupement chromophore	136
6- Combinaison des modes thermique/photochimique	137
a) Des alcoxyamines « duales » : efficaces en NMP et en photopolymérisation.....	137
b) Application à la structuration et à la modification de surface	139
c) L'adhésion covalente de deux polymères : la combinaison NMP thermique/photopolymérisation	141
7- Conclusion	143
Chapitre III : Vers la NMP2 <i>in-situ</i>	144
1- Introduction.....	144
2- Propriétés d'absorption	145
3- Mécanismes réactionnels	147
a) Formation <i>in-situ</i> de l'alcoxyamine	147
b) Décomposition photochimique de l'alcoxyamine formée <i>in-situ</i>	148
c) Mécanisme proposé.....	149
4- Photopolymérisation en film d'un monomère acrylique.....	150
a) Dans l'ultra-violet	150
b) Sous lumière visible.....	151

c) Modification de surface.....	152
5- Comparaison entre nitroso et nitrones en NMP2 <i>in-situ</i>	154
6- Conclusion	155
Chapitre IV : Un nouveau complexe d'iridium pour l'ATRP2 induite par la lumière visible.....	157
1- Introduction.....	157
2- Comparaison entre le nouvel iridium (nIr) et l'Ir(ppy) ₃	158
a) Propriétés d'absorption.....	158
b) Cinétiques de polymérisation sous lumière visible (457 nm)	159
3- Vers la photopolymérisation contrôlée ?.....	160
4- Conclusion	161
Chapitre V : Utilisation de complexes de fer pour l'ATRP2 sous lumière visible .	174
1- Introduction.....	174
2- Les propriétés photochimiques	175
3- Mécanismes réactionnels	178
4- Le fer pour la polymérisation radicalaire conventionnelle sous lumière visible	180
5- Vers la photopolymérisation contrôlée sous lumière visible ?.....	181
6- Des complexes de fer pour accéder à de la structuration et de la modification de surface	184
a) Modification des propriétés de surface.....	184
b) Structuration de surface.....	188
7- L'utilisation de complexes de fer en CRP : comparaison des processus thermiques et photochimiques.....	188
8- Conclusion	190
Conclusion générale	197
Partie expérimentale.....	200
1- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier.....	200
2- Photolyse laser éclair	205

3-	Résonance paramagnétique électronique (RPE)	206
4-	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	213
5-	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	213
6-	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	213
7-	Fluorimétrie Stationnaire	214
8-	Mesure des potentiels redox.....	214
9-	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	214
10-	Modélisation moléculaire.....	214

ABRÉVIATIONS

Δ : Activation thermique ($^{\circ}\text{C}$)

ΔG : Énergie libre de réaction (eV)

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Φ_f : Rendement de fluorescence

$h\nu$: Activation photochimique

λ : Longueur d'onde (nm)

τ : Durée de vie (s)

ν : Nombre d'onde (cm^{-1})

A: Acrylate

AGET: Activator generated by electron transfer

AO: Acridine orange

Ar: Aryles

ARGET: Activator regenerated by electron transfer

ATRA: Atom transfer radical addition

ATRP: Atom transfer radical polymerization

BA: Acrylate de *n*-butyle

BAPO: Oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine

BDE: Bond dissociation energy

BP: Benzophénone

BPO: Peroxyde de benzoyle

BP-TBN: Benzophénone *tert*-butylnitrone

CN: Cyanométhylidène

coA : Co-amorceur

COV : Composé organique volatil

CP : Polymérisation cationique

CRP : Polymérisation radicalaire contrôlée

CQ : Camphorquinone

DBTC : Dibenzyle trithiocarbonate

De-H : Donneur d'électrons possédant un hydrogène labile

DH : Donneur d'hydrogène
 DMPA: 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
 DMPO : 5,5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxide
 DO: Densité optique
 DSC: Differential scanning calorimetry
 DVE-3: Divinyl éther-3
 Dye: Colorant
 E605: Ebecryl 605 (bisphénol A époxy diacrylate dilué dans 25% de tripropylène glycol diacrylate)
 E* : Énergie de l'état excité (eV)
 E_{ox} : Potentiel d'oxydation (V vs. SCE)
 E_{red} : Potentiel de réduction (V)
 E_s : Énergie de l'état singulet (eV)
 E_T: Énergie de l'état triplet (eV)
 EBr : Éthyle de α -bromophénylacétate
 EDB : Éthyldiméthylaminobenzoate
 EPOX : (3,4-Époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate
 EPOX-Si : Copolymère (3,4-époxy cyclohexyléthyl)méthylsiloxane-diméthylsiloxane
 FeC: Complexe de fer
 FRP: Free-radical polymerization
 FRPCP: Free radical promoted cationic photopolymerization
 HDDA: Diacrylate d'hexanediol
 HEA: L'acrylate de 2-hydroxyéthyle
 Hfc: Hyperfine constant coupling
 HOMO: Highest occupied molecular orbital
 HPA : Acrylate d'hydroxypropyle
 I: Intensité lumineuse (mW.cm⁻²)
 ICAR: Initiator for continuous activator regeneration
 Iod: Tétrakis(pentafluorophényl)borate(1-) de (4-isopropylphényl)(4-méthylphényl)iodonium
 Iod1: Hexafluorophosphate de diphényliodonium
 Ip (ou \bar{D}) : Indice de dispersité
 Ir(PPy)₃ : Tris[2-phénylpyridinato-C²,N] Iridium III
 ITX : Isopropylthioxanthone

k_{act} : Constante d'activation
 k_c : Constante de combinaison
 k_d : Constante de dissociation
 k_{desact} : Constante de désactivation
 k_i : Constante de vitesse d'amorçage
 k_p : Constante de vitesse de propagation
 k_q : Constante de quenching
 k_t : Constante de terminaison global
 k_{td} : Constante de vitesse de terminaison par dismutation
 k_{tr} : Constante de vitesse de terminaison par recombinaison
LED : Diode électroluminescente
LFP : Photolyse laser éclair
LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital
 M_n : Masse molaire moyenne en nombre (g.mL^{-1})
 M_w : Masse molaire moyenne en poids (g.mol^{-1})
MA : Acrylate de méthyle
MDEA: N-méthyl-diéthanolamine
MMA : Méthacrylate de méthyle
Naph-TBN: Naphtalène *tert*-butylnitrone
n-BA: Acrylate de *n*-butyle
Nbz: 6-Nitroso-1,2-benzopyrone
Nit: N-*tert*-butyl- α -isopropylnitrone
NMP: Nitroxide mediated polymerization
NVK: N-vinylcarbazole
OM : Orbitale moléculaire
PA : Photoamorceur
PA* : Photoamorceur à l'état excité
PBN : α -Phényl-N-*tert*-butylnitrone
PBr: 2-bromoacétophénone
 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$: Triphénylsulfonium hexafluorophosphate
Ph-S-S-Ph: Diphényldisulfure
PM: Pyrrométhène
PpA: Acrylate de 2,2,3,3,3,-pentafluoropropyle

Ppy: 2-Pyridylphényle
 PRC : Polymérisation radicalaire contrôlée
 PS : Photosensibilisateur
 Py : Pyrène
 RAFT : Reversible addition-fragmentation chain transfer
 RMN: Résonance magnétique nucléaire
 ROP: Ring opening polymerization
 V: Vitesse d'amorçage
 RPE : Résonance paramagnétique électronique
 RT-FTIR : Fourier transform infrared spectroscopy
 S : Styrène
 S_0 : État fondamental
 S_1 : État excité singulet
 SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
 SG1 : N-*tert*-butyl-N-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-N-oxyl
 St: Styrène
 T_1 : État excité triplet
 TA: Température ambiante
 TAP : 2,2,2 Trichloro *tert*-butylacétophénone
 TEA : Triéthylamine
 TEMPO: 2,2,6,6-Tétraméthylpipéridine-*N*-oxyle
 TH : Thiophène
 TIPNO : 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane nitroxyde
 TMPTA : Triacrylate de triméthylolpropane
 TPO : Oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine
 TTMSS: Tris(triméthylsilyl)silane
 Tz-S-S-Tz: 5,5'-Dithiobis(1-phényl-1H-tétrazole)
 UV: Ultra-violet
 VE: Vinyle éther
 V_t : Vitesse de terminaison
 XPS : X-ray photoelectron spectroscopy

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans de nombreux secteurs tels que le transport, l'énergie [1], la santé, les nanotechnologies [2],... le développement de nouvelles voies de synthèse de polymères à bas coût, respectueuses de l'environnement et peu énergivores reste plus que jamais au cœur des préoccupations industrielles et des stratégies de recherche.

Les procédés de synthèse des polymères par voie photochimique connaissent actuellement un grand développement [3]. Dans la vie de tous les jours nous rencontrons des polymères partout, dans les cosmétiques [4], l'agroalimentaire [5], les revêtements [6], les emballages [7], l'électronique [8], la dentisterie [9], les colles [10], les peintures [11], l'optique [12]... . Leur fabrication devient de plus en plus importante, et face aux nouvelles réglementations il est crucial de développer de nouveaux procédés rapides, écologiques et économiques.

Pour induire une réaction de polymérisation les scientifiques se sont depuis longtemps intéressés à l'activation thermique [13]. Ce procédé présente tout de même plusieurs inconvénients, il est énergivore, nécessite l'emploi de solvants et utilise des temps de réactions souvent longs. Il existe d'autres sources d'énergie permettant de démarrer une réaction, notamment les rayonnements (lumineux, micro-ondes, photons gamma,...). Grâce aux avancées technologiques, des sources lumineuses à la fois peu coûteuses, performantes et à basse consommation ont été développées récemment.

Depuis quelques années, les réactions de polymérisation induites par la lumière connaissent un grand essor, elles sont rencontrées dans plusieurs applications telles que le domaine du « radiation curing » [14], l'imagerie laser,... . De façon schématique, le principe de la photopolymérisation réside dans le fait d'appliquer de la lumière à un liquide (monomère : c'est petite molécule possédant une ou plusieurs fonctions réactives) et de le transformer en un matériau solide (polymère) en seulement quelques secondes d'irradiation.

Pour qu'une réaction de photopolymérisation se produise, il faut que la formulation contienne un composé photosensible (le photoamorceur). Ce dernier, lors d'une irradiation lumineuse, va générer des radicaux amorceurs qui vont permettre l'amorçage de la

polymérisation. On parle de « système photoamorceur » lorsque plusieurs composés sont associés pour amorcer la réaction de photopolymérisation, dans ce cas il y a un photoamorceur (**PA**) et un ou plusieurs co-amorceurs (**coA**). Les espèces actives produites par un rayonnement lumineux peuvent être de différentes natures ; des radicaux libres, des cations ou des anions suivant le type de polymérisation à amorcer. Suivant l'espèce formée, il faut utiliser un monomère adapté, par exemple des monomères acryliques ou vinyliques pour les radicaux, des époxydes pour les cations... .

La topologie du polymère dépend du monomère, plus exactement de sa fonctionnalité (nombre de fonctions réactives présentes dans le monomère pouvant réagir avec une espèce active). Lorsque ce nombre est égal à 1, le polymère est de forme linéaire, et un réseau polymère (*e.g.* réticulé) est formé quand cette fonctionnalité est supérieure ou égale à 2 (**Schéma 1**).

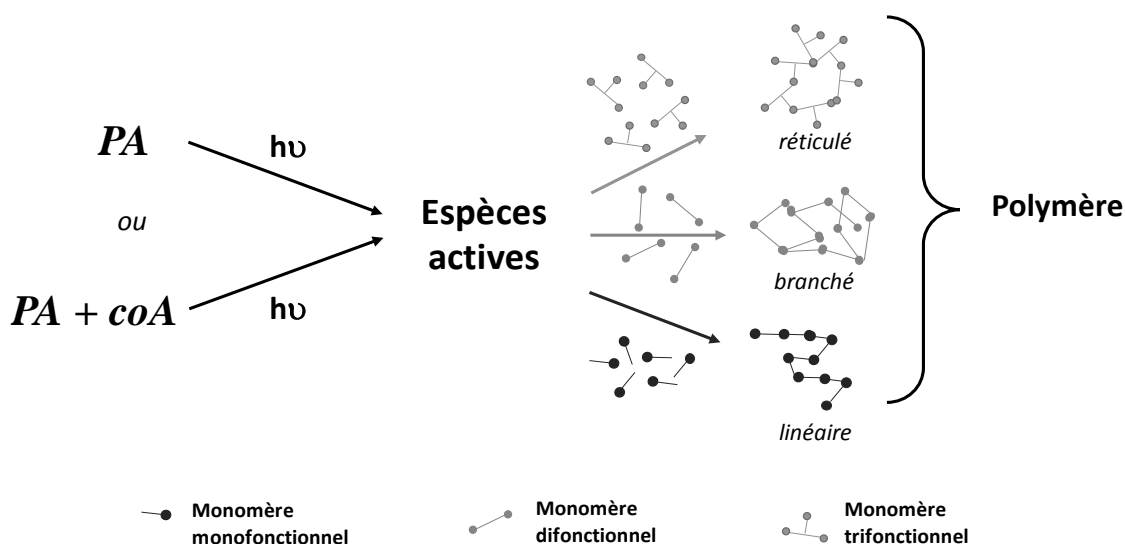


Schéma 1 : Réaction de photopolymérisation.

Les réactions de polymérisations radicalaires et/ou cationiques induites par la lumière ont été largement étudiées [15]. Elles présentent plusieurs avantages à l'inverse des procédés de polymérisation thermique :

- La réaction de polymérisation est très rapide (quasi instantanée). Les espèces créées sont très réactives et produites en grande quantité lors de l'irradiation. Pour les produire une faible consommation énergétique suffit.
- Il y a un contrôle spatial de la réaction : uniquement les zones exposées au rayonnement lumineux sont réticulées. Ceci permet de réaliser par exemple des images en relief à haute résolution.
- Il y a un contrôle temporel de la réaction : il suffit d'éteindre la source d'irradiation pour avoir un arrêt quasi instantané de la réaction de photopolymérisation.
- La modification de certains paramètres comme l'intensité de la lampe d'irradiation, l'épaisseur de l'échantillon, la concentration en photoamorceur, la viscosité du monomère... affectent l'efficacité de la photopolymérisation.
- Les réactions de photopolymérisation n'utilisent pas de solvants (COV). Avec une utilisation à température ambiante, il n'y a pas de dégagement de produits gazeux (COV), souvent toxiques, ce qui présente une alternative écologique aux autres voies de synthèse.
- Les propriétés mécaniques des matériaux formés par voie photochimique sont comparables à celles des polymères obtenues par voie thermique (qualité de surface excellente, bonne résistance aux solvants, à l'abrasion, à la corrosion ...).

Le but de mon étude est de trouver des systèmes photoamorceurs toujours plus performants. Pour cela, il faut sans cesse développer de nouvelles molécules qui vont directement servir de photoamorceurs (**PA**) et/ou de co-amorceurs (**coA**) dans ces réactions de photopolymérisation. Le principal enjeu est de former des espèces très réactives sous irradiation douce (LED, lampe halogène,...) ; donc avec la consommation énergétique la plus faible possible.

Pour mener à bien ce travail, les systèmes photosensibles doivent répondre à plusieurs critères [14a] :

- Le système photoamorceur doit avoir de bonnes propriétés d'absorption pour pouvoir former des espèces réactives sous irradiation lumineuse. Il doit être adapté à la source de lumière utilisée.

- Une bonne solubilité du système dans le monomère.
- Les produits utilisés et les produits formés après réaction ne doivent pas être toxiques.
- Un état excité de courte durée de vie pour avoir une photodissociation favorable de la molécule.
- Un faible coût des réactifs et une grande stabilité au stockage.

Cette thèse répond à trois grands enjeux clairs du domaine:

- i) La photopolymérisation en milieu aéré pour éviter la présence de dispositifs d'inertage complexes et coûteux en utilisation ;
- ii) La photopolymérisation cationique dans le visible ; les systèmes actuels ne fonctionnent en effet que dans l'UV ;
- iii) Le développement de la photopolymérisation radicalaire contrôlée, permettant l'utilisation de chaînes dormantes photoactivables pour le réamorçage de polymérisation ou la modification de surfaces.

Ces trois enjeux seront traités successivement dans les trois parties de la thèse.

Dans une première partie, la polymérisation radicalaire dans des conditions aérées sous lumière UV sera traitée. La démarche est la suivante : essayer de transformer les radicaux peroxy (inactifs) formés sous air en radicaux actifs grâce à l'utilisation de photoamorceurs ou d'additifs adéquats. Les peroxy sont formés lors de la polymérisation radicalaire en présence d'oxygène, ce sont eux qui sont à l'origine de l'inhibition de la polymérisation [14f,16]. Dans cette partie, des photoamorceurs de *Type I* et *Type II* seront employés pour remédier à ce problème d'inhibition de l'oxygène. Ces nouveaux composés sont des organoboranes générant des radicaux boryles (radicaux centrés sur un atome de bore). Par la suite, ces complexes seront sensibilisés avec des colorants afin de pouvoir utiliser des sources d'irradiation douces (visible : LED...) pour former des espèces réactives.

Dans une deuxième partie, la polymérisation cationique induite par la lumière visible sera étudiée. L'objectif principal de ces travaux est d'utiliser des conditions douces d'irradiation (LED, lampe halogène...). Ces réactions se feront en présence d'oxygène. L'emploi de composés

photosensibles absorbant très bien dans le visible permettra l'utilisation de conditions douces d'irradiation, ceci représente un grand défi pour les scientifiques dans le domaine de l'imagerie laser, du « radiation curing », de la médecine... .

Le dernier aspect de mon travail consiste à développer de nouveaux systèmes pour des photopolymérisations radicalaires contrôlées. Il existe plusieurs procédés qui permettent de contrôler la polymérisation radicalaire [17], soit par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) [17d,18], soit par transfert d'atome (ATRP) [17,19] ou par l'utilisation de nitroxydes (NMP) [17d,20]. Les polymérisations contrôlées par voie thermique sont déjà bien documentées, dans cette dernière partie elles seront déclinées en utilisant de manière originale une activation photochimique. Ces nouvelles techniques de contrôle permettent en effet d'activer et réactiver de manière contrôlée et sélective les chaînes polymères. Produisant ainsi de nouveaux matériaux fonctionnels à partir d'un polymère déjà existant par un procédé simple et peu énergivore. Le développement de ces polymères vivants, car réactivables, constitue une véritable révolution technologique dans le domaine des matériaux multicouches. De nombreuses applications sont visées telles que les revêtements (verniss...), les encres, les peintures, les biomatériaux, les composants pour les nanotechnologies....

Mon travail de recherche s'articule autour de trois thèmes, le premier traite des réactions de photopolymérisation radicalaires (en particulier en milieu aéré), le second des réactions cationiques induites par la lumière visible et enfin, le dernier thème traitera des réactions de polymérisations radicalaires contrôlées par voie photochimique. **Le développement de chimies originales pour des polymérisations radicalaires, cationiques ou contrôlées novatrices constituera le point majeur de ce travail.** Dans les systèmes photoamorceurs étudiés, de nouvelles structures de molécules n'ayant jamais servi dans le domaine de la photopolymérisation seront utilisées.

Afin de mener à bien ces études, différentes techniques spectroscopiques vont être utilisées telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR), la résonance paramagnétique électronique (RPE), la photolyse laser éclair (LFP) ou la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le principe de ces techniques est décrit dans la partie expérimentale.

La photopolymérisation est un sujet très récent, il y a plusieurs grands enjeux dans ce domaine. Il faut trouver de nouveaux phototamorceurs réagissant avec une source lumineuse de basse consommation (de type LED, lampe halogène...) [14a].

Nous espérons que ce travail de thèse permettra déjà des avancées significatives sur les différents points traités. Ce travail a été associé à deux projets ANR. Il se caractérise par une grande diversité des approches (polymérisation, chimie-physique, mécanismes réactionnels, caractérisation des polymères...), et a été formateur pour moi grâce à des relations fortes avec des laboratoires français et étrangers.

Références :

- [1] a) Teyssèdre G., Boudou L., « Polymères et Composites pour l'électrotechnique », Convertisseurs et machines électriques, Techniques de l'Ingénieur, Toulouse, **2010** ; b) Schnabel W., "Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications", John Wiley & Sons, **2007** ; c) Hu W., "Polymer Light-Emitting Diodes (PLEDs): Devices and Materials", Gong X., Eds, Wiley, **2013** ; d) Georgiou S., Kautek W., Krüger J., Lippert T.K., Zhang Y., Lippert T., "Polymers and Light - Advances in Polymer Science" **2004**.
- [2] Paul D.R., Robeson L.M., Polymer, *49*, 3187, **2008**.
- [3] Paulus W., Int. Conf. RadTech Europe, Barcelone, **2005**, www.radtecheurope.com.
- [4] Morgan S.E., «Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics », **2007**.
- [5] Fabbri A., Bacchelli F., Workshop on «Sustainable Plastics from renewable resources and from agro-food» waste Cairo, Egypt, March 29-30, **2008**.
- [6] Thèse Christophe H. « Elaboration d'un matériau barrière à base de poly(chlorure de vinyle) en vue d'améliorer la résistance aux salissures de revêtements de sol réalisés par enduction », Université de Lyon 1, **1997**.
- [7] Chomon P., «Emballages plastiques : polymères utilisés». Conceptions d'emballages, Techniques de l'ingénieur, Paris, **2008**.
- [8] Cayrefourcq I., «Les polymères se réveillent pour l'électronique», Conférence, Paris, **2013**.
- [9] Leprince J., Leloup G., Vreven J., Weiss P., Raskin A., « Polymères et résines composites, EMC Odontologie », Elsevier Masson, **2011**.
- [10] Ebead U.A., Neale K.W, Can. J. Civil Eng., *34*, 367, **2007**.
- [11] Laout J.C., «Formulation des peintures - Mise en œuvre des polymères utilisés», Techniques de l'ingénieur, Lyon, **2005**.
- [12] Dorkenoo K.D, Fort A., «Matériaux polymères pour l'optique- Propriétés et applications», Techniques de l'ingénieur, Strasbourg, **2012**.
- [13] Walling C., Briggs E.R., J. Am. Chem. Soc., *68*, 1141, **1946**.
- [14] a) Fouassier J.P., Lalevée J., «Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency», John Wiley & Sons, **2013**; b) Fouassier J.P. «Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring», Hanser, Munich, **1995**; c) Fouassier J.P. Ed., «Photochemistry and UV Curing: New Trends», Research Signpost, Trivandrum India, **2006**; d) Davidson S., «Exploring the

Science, Technology and Application of UV and EB Curing», Sita Technology Ltd, London, **1999**; e) Neckers D.C., «UV and EB at the Millenium», Sita Technology, London, **1999**; f) Davidson R.S. in "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", London, Vol III, Polymerization mechanism, Eds. Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers LTD, **1993**.

[15] a) Belfied K.D., Crivello J.V., Eds «Photoinitiated Polymerization», ACS Symposium series 847, Washington DC, **2003** ; b) Dietliker K., «A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today», Sita Technology Ltd, London, **2002**; c) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., «Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications», Matyjaszewski K., Gnanou Y., Leibler L., Eds, *1*, 643-672, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**; d) Fouassier J.P., Allonas X., Lalevée J., Dietlin C., «Handbook on photochemistry and photophysics of polymer materials», Allen N.S., Eds, Wiley, USA, **2010**; e) Fouassier J.P., Allonas X. Eds., «Basics of photopolymerization reactions», Research Signpost, Trivandrum India, **2010**; f) Crivello, J.V. «Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization», 2nd Ed.; Bradley, G., Ed.; New York, **1998**.

[16] a) Gou L., Opheim B., Scranton A.B., "Photochemistry and UV curing: New trends", Fouassier J.P. Eds., Research Signpost, Trivandrum, **2006**; b) Hoyle C.E., Kim K.J., J. Appl. Polym. Sci., *33*, 2985, **2003**; c) Decker C. Makromol. Chem., *180*, 2027, **1979**; d) Bolon D.A., Webb K.K., J. Appl. Polym. Sci., *9*, 2543, **1978**; e) Wight F.R., J. Polym. Sci.: Polym Lett. Ed., *16*, 121, **1978**; f) Studer K., Decker C., Beck E., Schwalm R., Prog. Org. Coat., *48*, 101, **2003**; g) «Radiation Curing of Polymeric Materials» ACS Symposium Ser. 417, Ed. Hoyle C.E.; Kinstle J.F. American Chemical Society, Washington, **1989**.

[17] a) Matyjaszewski K., «Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art in 2011», Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques, *1*, **2012**; b) Amamoto Y., Kamada J., Otsuka H., Takahara A., Matyjaszewski K., Angew. Chem., Int. Ed., *50*, 1660, **2011**; c) Matyjaszewski K., «Controlled Radical Polymerization», **1998**; d) Matyjaszewski K., «Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT», **2000**; e) Matyjaszewski K., «Advances in Controlled/Living Radical Polymerization», **2003**; f) Matyjaszewski K., «Controlled/Living Radical Polymerization: From Synthesis to Materials», **2006**; g) Mueller A.H.E., Matyjaszewski K., «Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Materials», **2009**.

- [18] Barner-Kowollik C., Blinco J.P., Destarac M., Thurecht K. J., Perrier S., «Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials», John Wiley & Sons, Ltd: **2012**.
- [19] a) Matyjaszewski K., *Macromolecules*, *45*, 4015, **2012**; b) Matyjaszewski K., «Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP», **2009**.
- [20] Gigmes D., Marque S.R.A. « Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials», John Wiley & Sons, Ltd: **2012**.

**PARTIE I : UNE CHIMIE
RADICALAIRE ORIGINALE
CONSTRUITE SUR LES
RADICAUX BORYLES**

CHAPITRE I : GENERALITES

1- INTRODUCTION

De nos jours de nombreux secteurs utilisent les réactions de photopolymérisation, c'est par exemple le cas dans le domaine du séchage UV. Des études traitant de l'efficacité des systèmes photoamorceurs lors des réactions de polymérisation radicalaires ont été menées [1-3]. Une réaction de photopolymérisation se produit à partir d'un composé photosensible qui après absorption de lumière conduit à la formation d'espèces réactives, ces dernières vont amorcer la polymérisation (**Schéma I-1**). Les monomères (unités de répétitions) seuls peuvent rarement amorcer une réaction de polymérisation induite par la lumière. Une fois que le photoamorceur a absorbé les radiations lumineuses, il va générer des espèces réactives : les radicaux. Ce sont eux qui vont permettre la formation d'un polymère en s'additionnant aux entités monomères.

Le développement de nouveaux systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire réagissant pour une faible intensité (conditions douces) représente un grand intérêt de par les nombreuses applications possibles [4]. L'utilisation de lumière visible plus sûre que l'ultraviolet est aussi un enjeu important. **Dans ce manuscrit les références se trouvent à la fin de chacune des trois parties traitées.**

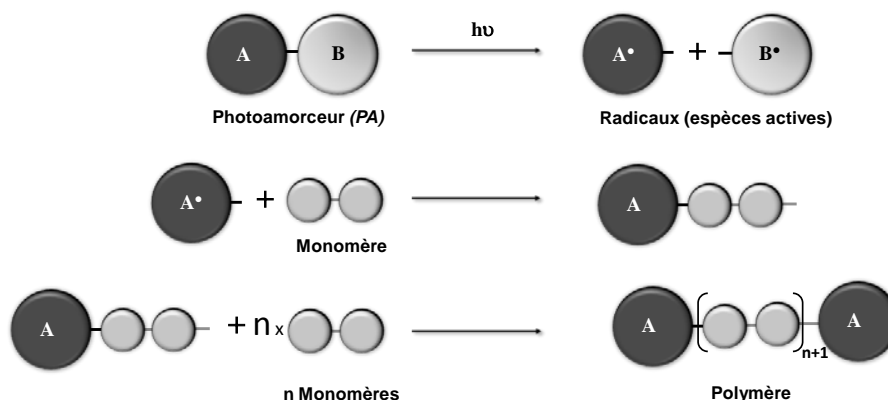


Schéma I-1 : Mécanisme de réaction de photopolymérisation radicalaire.

2- ENJEUX

Le développement de nouvelles voies de synthèse à bas coût, sûres, respectueuses de l'environnement et peu énergivores reste plus que jamais au cœur des préoccupations industrielles et des stratégies de recherche. L'objectif de cette partie est de proposer une nouvelle technologie de synthèse de polymères dans des conditions simplifiées, à bas coût et pouvant être utilisée dans l'industrie. Les réactions de polymérisation radicalaires sont fortement inhibées par l'oxygène ambiant, ce qui nécessite l'utilisation de dispositifs d'inertage coûteux (CO_2 , N_2). Pour remédier à ce problème d'inhibition, une nouvelle classe de molécule est proposée dans ce sujet : les organoboranes. Ces derniers sont capables de former des radicaux peu affectés par l'oxygène.

3- MÉCANISMES DE PHOTOPOLYMÉRISATION

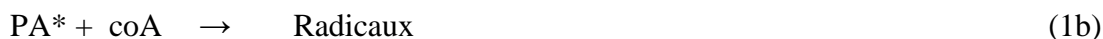
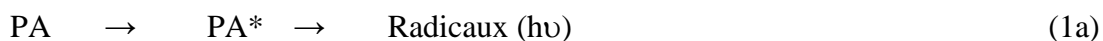
Dans le cas des polymérisations radicalaires, les monomères acryliques sont souvent utilisés. La réaction de photopolymérisation radicalaire se déroule en plusieurs étapes, il y a d'abord l'amorçage, la propagation et enfin la terminaison.

a) L'amorçage

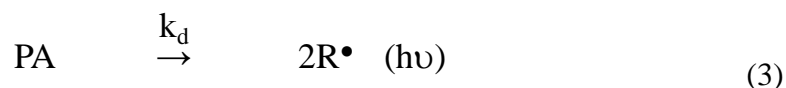
L'étape d'amorçage se décrit en deux étapes:

- Étape de décomposition :

Pour amorcer la réaction de photopolymérisation il faut tout d'abord former des radicaux, pour cela il est nécessaire d'utiliser un photoamorceur (**PA**) ou un photosensibilisateur (**PS**) (1-2). Le photoamorceur peut directement former des radicaux sous irradiation lumineuse, ceci correspond à un processus de photoamorçage direct ; il peut également réagir avec un co-amorceur (**coA**) n'absorbant pas la lumière (1). Lorsque le photoamorceur n'absorbe pas la lumière, l'emploi d'un photosensibilisateur est primordial car c'est ce dernier qui va permettre de générer des radicaux sous irradiation lumineuse grâce à un transfert d'énergie (**PS** \rightarrow **PA**) (2). [3]



En prenant l'exemple d'un processus de photoamorçage direct, le **PA** va se décomposer sous l'action de la lumière et former deux radicaux libres (R^\bullet) résultant de la coupure homolytique d'une liaison covalente (3). La valeur de la constante de dissociation (k_d) dépend de la structure de l'amorceur, cette étape de décomposition est rapide car elle a lieu depuis un état excité du **PA**. Des exemples de photoamorceur de *Type I* sont donnés page 19.



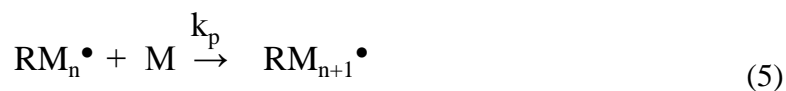
- Étape d'amorçage :

Le radical (R^\bullet) préalablement formé va s'ajouter sur une unité monomère (M) et va former le radical (RM^\bullet) qui va être capable de propager la réaction de polymérisation (4), avec k_i correspondant à la constante de vitesse d'amorçage.



b) La propagation

La croissance des chaînes macromoléculaires se fait lors de la propagation, le radical (RM^\bullet) formé va s'ajouter à plusieurs entités monomères pour donner un macroradical (RM_n^\bullet) (5) :



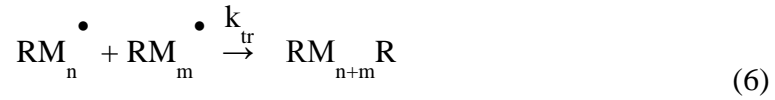
k_p étant la constante de vitesse de propagation.

c) La terminaison

Dans cette dernière étape, les macroradicaux (RM_n^\bullet ou RM_m^\bullet) réagissent ensemble et mettent fin à la croissance des chaînes de polymère, cette réaction de terminaison se fait suivant deux processus:

- Par recombinaison :

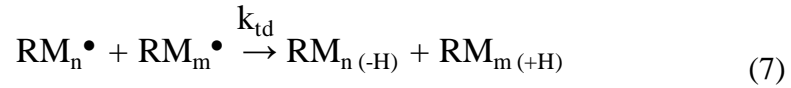
Cette réaction se caractérise par la formation d'une liaison covalente obtenue par recombinaison de deux macroradicaux, ceci forme une chaîne plus longue (6).



k_{tr} étant la constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

- Par dismutation :

Cette terminaison se produit grâce à un transfert d'atome d'hydrogène provenant d'un macroradical vers un autre, créant ainsi deux chaînes de polymères (7) dont l'une possède une extrémité saturée ($RM_{n(+H)}$) et l'autre une extrémité insaturée ($RM_{n(-H)}$).



k_{td} étant la constante de vitesse de terminaison par dismutation.

La constante de terminaison globale k_t est donnée par (8).

$$k_t = k_{tr} + k_{td} \quad (8)$$

Dans le cas d'une interaction biomoléculaire entre les deux radicaux, la vitesse de terminaison V_t est définie par la relation suivante (9) :

$$V_t = k_t [M^\bullet]^2 \quad (9)$$

La relation qui permet de définir la vitesse V est représentée ci-dessous (10), celle-ci représente la variation de la concentration en monomère au cours de la réaction [5].

$$V = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^\bullet] \quad (10)$$

Où $[M]$ est définie par la concentration en monomère et $[M^\bullet]$ la concentration en radicaux propageant la polymérisation.

- Paramètres influençant la vitesse de polymérisation (R_p):

R_p définit la vitesse de polymérisation d'un système photopolymérisable. Cette valeur dépend de la nature du monomère, de la structure chimique du **PA** ainsi que de ses propriétés d'absorption, des concentrations en **PA** et en monomère, de l'épaisseur de l'échantillon, de l'intensité de la lumière, de la présence d'oxygène dans le milieu... [3,6,7]

4- PROPRIÉTÉS DU PHOTOSENSIBILISATEUR (**PS**)

Le photosensibilisateur (**PS**) doit absorber à la longueur d'onde d'émission de la lampe utilisée pour démarrer la réaction de photopolymérisation. Après irradiation lumineuse, le **PS** va absorber de l'énergie et la transférer à l'amorceur. Ce dernier va passer d'un état fondamental à un état excité. Il peut aussi y avoir un transfert d'électron du **PS** vers le **PA**, la dissociation ayant lieu à partir de la forme réduite ou oxydée du **PA** (11a,11b).



Un effet de filtre interne peut également se produire dans le cas des systèmes très photosensibles, la lumière incidente provenant d'une source d'irradiation lumineuse est absorbée uniquement à la surface de l'échantillon [6] de par la forte absorption du **PS**.

5- INHIBITION CAUSÉE PAR L'OXYGÈNE

Les réactions de photopolymérisation radicalaire sont fortement inhibées par l'oxygène contrairement aux polymérisations cationiques. Dans le cas d'une réaction de polymérisation radicalaire induite par la lumière, des espèces réactives (radicaux) sont formées après irradiation lumineuse : le photoamorceur passe d'un état fondamental (S_0) vers un état excité (S_1 : singulet ou T_1 : triplet). Lorsque cet état excité réagit avec l'oxygène, il y a un processus de désactivation qui se produit. En effet, l'oxygène possède un état fondamental à l'état triplet, et en réagissant avec l'état excité du **PA** un transfert d'énergie se met en place ; le **PA** revient dans son état fondamental (S_0). Les radicaux amorceurs (issus du **PA**) peuvent également réagir avec l'oxygène

et former des radicaux peroxy ROO^\bullet stables et donc inactifs. Ces radicaux peroxy sont incapables d'amorcer la polymérisation radicalaire [1,8,9] ce qui conduit à une forte inhibition.

Il faut travailler en absence d'oxygène afin d'éviter la formation de peroxydes et donc l'inhibition. Par exemple, la réaction peut se faire en laminé [10] (sans diffusion d'oxygène) ; pour cela la formulation est placée entre deux feuilles de polypropylène pour éviter la pénétration de l'oxygène dans le milieu. En général, lorsque les cinétiques de polymérisation radicalaire débutent, il y a un temps d'inhibition. Ce temps est dû à la présence d'oxygène résiduel dans la formulation. Une fois que l'oxygène est totalement consommé, la réaction de photopolymérisation radicalaire peut débuter car les conditions laminées évitent le retour de l'oxygène (O_2) dans le milieu réactionnel. L'utilisation d'une atmosphère inerte peut aussi être réalisée même si elle est plus difficile à mettre en œuvre expérimentalement.

Pour remédier aux problèmes d'inhibition causés par l'oxygène, il est primordial de trouver de nouveaux photoamorceurs produisant des radicaux très réactifs et si possible faiblement affectés par l'oxygène (ce sera le but de cette première partie).

6- PROCESSUS MOLÉCULAIRE LORS DE L'IRRADIATION D'UNE MOLÉCULE

L'absorbance caractérise les propriétés d'absorption sur une gamme de longueurs d'onde pouvant être absorbées par un composé. Pour qu'une molécule réagisse sous l'effet de la lumière, il faut qu'elle absorbe pour les mêmes longueurs d'ondes que celles émises par la lampe. L'absorbance (A ou densité optique DO) est définie par la loi de Beer Lambert ($A = \epsilon l C$) où C est la concentration en mol.L^{-1} , ϵ le coefficient d'extinction molaire en $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et l la longueur de la cellule utilisée en cm .

Lorsque le **PA** absorbe un photon provenant de la source lumineuse, il passe d'un état fondamental vers un état excité. Ce photon produit donc une transition électronique : un électron passe d'une orbitale moléculaire (OM) occupée vers une OM initialement vacante. C'est souvent de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) : $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ [3]. Cette transition nécessite en effet le plus faible apport d'énergie.

7- LES MÉCANISMES RÉACTIONNELS À L'ÉTAT EXCITÉ

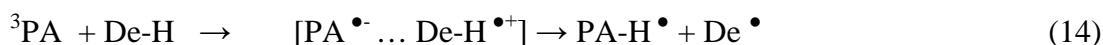
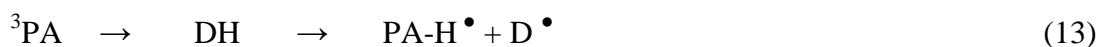
Lorsque le **PA** peut à lui seul former des radicaux, il s'agit d'un photoamorceur de *Type I* et lorsqu'il y a ajout d'un co-amorceur (donneur d'hydrogène), il s'agit d'un **PA** de *Type II* [3, 11]. Les radicaux sont donc obtenus de deux façons :

i) *Type I : par coupure homolytique.* Ce mode permet de former directement deux radicaux (12a,12b).

Pour qu'une coupure homolytique se fasse, il y a des conditions à respecter [3] :

- La molécule doit posséder une liaison ayant une faible énergie de dissociation (Bond Dissociation Energy : BDE), mais celle-ci ne doit pas être trop faible car la molécule risque de se décomposer thermiquement et de ne plus être suffisamment stable.
- L'énergie de l'état excité de la molécule doit être supérieure ou égale à l'énergie de la liaison mise en jeu lors du processus de coupure pour la dissociation.
- L'énergie d'activation E_a (J.mol^{-1}) doit être la plus faible possible.

ii) *Type II : par transfert d'hydrogène.* Ce mode peut se faire suivant deux processus : i) avec un arrachement d'hydrogène du **PA** vers un donneur d'hydrogène (**DH**) (13), ou ii) par un transfert d'électron suivi d'un transfert de proton du **PA** vers un donneur d'électron possédant un hydrogène labile (**De-H**) [12-15] (14). Ces deux réactions conduisent aux mêmes produits mais le mécanisme réactionnel est différent. Les donneurs d'hydrogène les plus réactifs sont généralement les éthers aliphatiques (hydrogène en α d'un oxygène), les amines aliphatiques tertiaires (hydrogène en α de l'azote), et également les thiols [16] et les silanes avec respectivement un hydrogène directement lié au soufre ou au silicium.



8- LES SYSTÈMES PHOTOAMORCEURS DE *TYPE I* ET DE *TYPE II*

a) Photoamorceurs de *Type I*

Un photoamorceur de *Type I* est généralement constitué d'un groupement benzoyle. Après absorption de lumière par ce chromophore, une coupure homolytique peut se faire à partir de l'état excité (souvent l'état triplet). Cette coupure peut avoir lieu :

- en position α par rapport au groupement carbonyle : elle est également appelée coupure de type Norrish I [17,18], elle génère deux radicaux libres (**Schéma I-2**). L'un des deux radicaux issus de cette coupure est un radical benzoyle. Celui-ci présente une grande réactivité pour amorcer les réactions de polymérisation radicalaire sur des monomères acryliques. Les autres radicaux formés lors de la coupure du *PA* peuvent également amorcer la polymérisation.

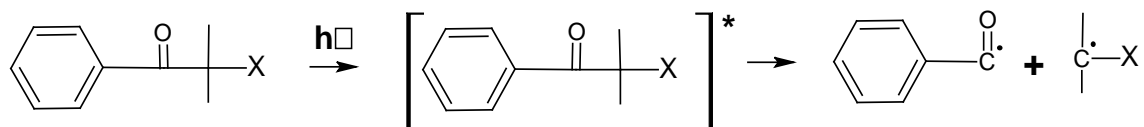


Schéma I-2 : Coupure en α d'un photoamorceur de *Type I*.

- en position β par rapport au groupement carbonyle (**Schéma I-3**) ; principalement pour des liaisons C-X avec X=halogène.

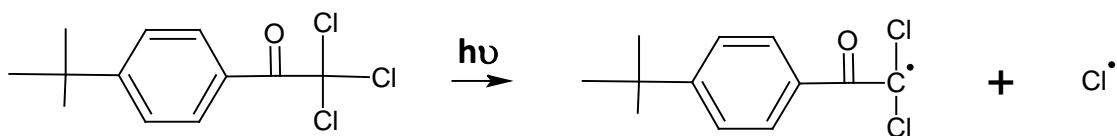


Schéma I-3 : Coupure en β de la 2,2,2 trichloro *tert*-butylacétophénone (TAP).

Un photoamorceur doit répondre à plusieurs critères pour être efficace :

- Posséder de bonnes propriétés d'absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée pour amorcer la polymérisation.
- La durée de vie de l'état excité doit être suffisamment courte pour éviter des réactions secondaires avec d'autres molécules présentes dans le milieu réactionnel.

- Une valeur élevée du rendement quantique de coupure.
- Les radicaux formés doivent être très réactifs pour pouvoir s'additionner sur un monomère et amorcer ainsi la polymérisation [11,19,20].

Il existe plusieurs sortes de **PA** de *Type I*, quelques exemples de ces structures sont représentés dans la **Figure I-1**.

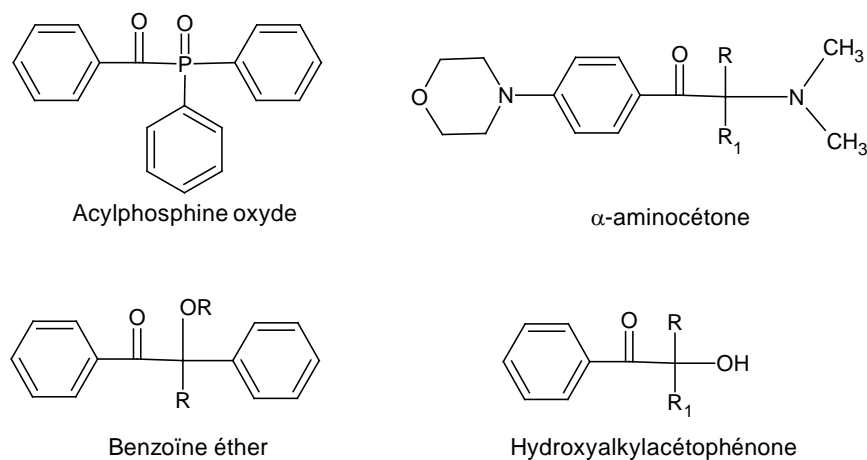


Figure I-1 : Exemples de photoamorceurs de *Type I*.

b) Photoamorceurs de *Type II*

Un photoamorceur de *Type II* est une molécule qui après irradiation lumineuse ne forme pas directement des radicaux, pour former des radicaux amorceurs, elle doit être combinée à un co-amorceur (**Schéma I-4**). Ce dernier sera :

- Un donneur d'électrons qui suite à un transfert de proton (**De-H**) forme deux radicaux ; ces donneurs peuvent être des amines, des thiols ou des silanes (**Figure I-2**).
- Un donneur d'hydrogène (**DH**) comme les éthers ou les alcools.

9- CINÉTIQUES DE PHOTOPOLYMÉRISATION

La photopolymérisation radicalaire de monomères multifonctionnels se fait entre deux films de polypropylène pour éviter une forte inhibition de la réaction par l'oxygène. Les monomères généralement utilisés pour les polymérisations radicalaires sont des acrylates comme le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) avec une viscosité de 115 mPa.s^{-1} [3], le diacrylate d'hexanediol (HDDA) avec 9 mPa.s^{-1} ou l'acrylate d'hydroxypropyle (HPA) avec $4,1 \text{ mPa.s}^{-1}$. Leur structure est donnée dans la **Figure I-4** [21].

Les cinétiques de photopolymérisation mesurent la fraction de monomère (fonction réactive) ayant réagi en fonction du temps d'irradiation. Il existe plusieurs techniques qui permettent de quantifier cette consommation comme, la gravimétrie, la RMN du proton ou la spectroscopie infrarouge. Dans le cas des polymérisations utilisant un monomère multifonctionnel, la spectroscopie infrarouge est la technique la plus adaptée pour déterminer le taux de conversion. Ce dernier se calcule à partir de (15).

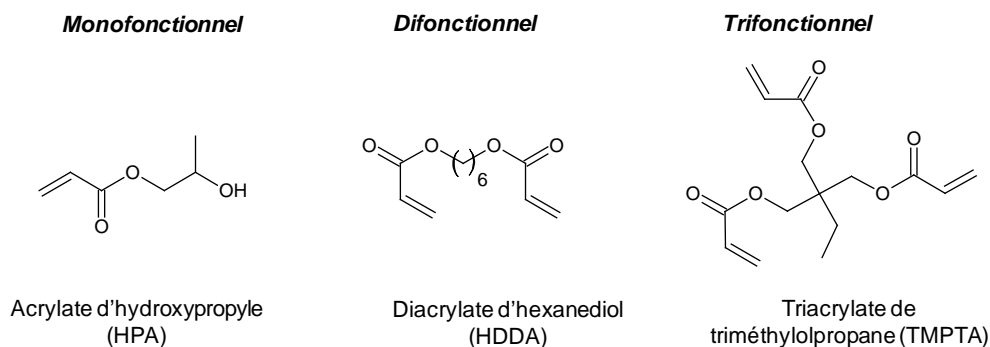


Figure I-4 : Exemples de monomères acryliques utilisés.

$$\text{Conversion} = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (15)$$

Avec $[M_0]$ la concentration initiale en monomère et $[M]$ la concentration en monomère pour un temps donné.

10- STRATÉGIE ADOPTÉE

Les radicaux libres sont des espèces instables susceptibles de réagir rapidement et ayant une durée de vie souvent courte. Ici, des radicaux boryles (radical centré sur un atome de bore) vont être utilisés en tant que structures amorçantes pour des réactions de photopolymérisation radicalaire. Tout comme les radicaux silyles [22-25] (radical centré sur un atome de silicium), les radicaux boryles ont été utilisés en synthèse organique mais ils n'avaient pas reçu d'attention particulière pour l'amorçage de polymérisation. Des études ont été menées sur les organosilanes générant des radicaux silyles sous l'action de la lumière [26-28], elles ont montré que les organoboranes pouvaient avoir des propriétés proches [29-34]. **Ces structures radicalaires (silyles et boryles) sont très réactives : elles présentent une constante de vitesse d'amorçage bien plus élevée que celle des radicaux carbonés classiques.** Elles sont donc des structures de choix pour obtenir une réactivité exaltée, elles peuvent présenter de nombreuses applications dans les réactions de photopolymérisation.

Les constantes de vitesse d'addition des radicaux boryles ($L \rightarrow BH_2^\bullet$) sur un monomère (par exemple l'acrylate de méthyle : MA) sont souvent très favorables et supérieures à celles des composés modèles comme les radicaux benzoyles obtenus à partir de photoamorceur de *Type I* (e.g. 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone) (16).

$$k_{\text{add}}(L \rightarrow BH_2^\bullet/MA) \sim 14.10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ vs. } k_{\text{add}}(\text{benzoyle}/MA) \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (16)$$

Cette première partie va comporter trois autres chapitres consacrés essentiellement aux organoboranes. Ces structures vont être utilisées comme amorceurs de la réaction de photopolymérisation. Le deuxième chapitre traitera de la formation des radicaux boryles à partir d'un système photoamorceur de *Type II*. Ces radicaux boryles seront ensuite générés par un système photoamorceur de *Type I*, ceci constituera le troisième chapitre. Et enfin, le dernier chapitre va porter sur la formation des radicaux boryles sous lumière visible. Ce dernier point sera intéressant pour la réalisation de polymérisation en conditions douces.

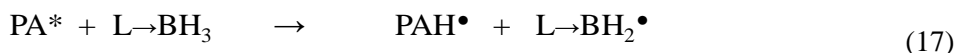
CHAPITRE II : FORMATION DES RADICAUX BORYLES À PARTIR D'UN SYSTÈME PHOTOAMORCEUR DE *TYPE II*

1- INTRODUCTION

Les photopolymérisations radicalaires possèdent un grand domaine d'application dans l'industrie, les encres, les revêtements...[35]. La réaction se produit lorsqu'un photoamorceur ou un système photoamorceur est activé par une source lumineuse. Dans le cas d'un système de *Type II*, l'utilisation d'un photoamorceur combiné à un co-amorceur est indispensable. Le photoamorceur à l'état excité va pouvoir arracher un hydrogène au co-amorceur, produisant alors un radical capable d'amorcer la polymérisation.

La désactivation de l'état excité (singulet ou triplet) du photoamorceur (*PA*) par le monomère, mais aussi par l'oxygène ambiant, constitue des facteurs majeurs qui peuvent diminuer fortement l'efficacité de photoamorçage. **Les systèmes d'amorçage pour les polymérisations radicalaires sont principalement construits sur des radicaux centrés sur le carbone. Cette première déclinaison de la chimie des radicaux boryles en polymérisation est donc très originale.**

Récemment, les radicaux boryles (*B*• radicaux libres centrés sur un atome de bore) ont fait l'objet de nouvelles recherches. Ces radicaux sont générés à partir d'un organoborane suite à une réaction d'arrachement d'hydrogène (17) (*L* étant un ligand ; dans la suite de ce travail un carbène). **Les organoboranes sont de nouvelles structures proposées en 2008 par les groupes de D. Curran, E. Lacôte et M. Malacria. Leurs propriétés comme donneur d'hydrogène (17), puis comme amorceur de polymérisation seront évaluées dans ce chapitre.**



Afin de mieux connaître les radicaux boryles, plusieurs études ont été menées concernant leur réactivité. Il est à noter qu'il existait très peu d'études pour cette classe de radicaux. Différentes interactions ont donc été étudiées au laboratoire dans le cadre d'un projet ANR NHC-X :

- Radical / double liaison : réaction d'addition sur un monomère (amorçage).
- Radical / oxygène : inhibition par l'oxygène.
- Radical / agent oxydant : formation de cations boréniums.
- Radical / halogénure d'alkyle : réaction d'arrachement d'halogène.

Nous avons entrepris un travail sur ces nouvelles structures radicalaires afin d'examiner leur aptitude à exalter la vitesse de polymérisation. En effet, les radicaux boryles ont des constantes de vitesse d'addition sur un monomère parmi les plus élevées reportées dans la littérature (voir **Partie I, Chapitre I**).

Les boryles ont été comparés aux silyles, une autre classe de radicaux développée récemment à l'institut de science des matériaux de Mulhouse (IS2M) pour des réactions de polymérisation.

Analogies entre les organosilanes et les organoboranes :

Des études ont été réalisées sur la chimie des organosilanes générant des radicaux silyles sous l'action de la lumière. Les organosilanes ont été utilisés avec différents systèmes photoamorceurs de *Type I* et de *Type II*, les résultats ont été présentés et discutés dans différents travaux [22-24,36]. **Le but est de surmonter l'inhibition causée par l'oxygène lors de la réaction de polymérisation en utilisant ces nouveaux systèmes amorceurs.**

Les radicaux silyles ont ainsi été jusqu'à présent les seuls radicaux pouvant se former en présence d'oxygène de manière efficace. L'ensemble des réactions ayant lieu ont fait l'objet de nombreux travaux [22-25] et sont décrits dans le **Schéma I-5**. Lorsque le photoamorceur absorbe de la lumière, des radicaux sont formés. Ceux-ci peuvent engendrer les réactions suivantes : i) réagir avec O₂ (réactions **r-1** et **r-3** ; **Schéma I-5**), ii) reformer les radicaux silyles soit par un arrachement d'hydrogène (**r-4**) ou soit un ré-arrangement (**r-5**), iii) convertir les radicaux peroxy en radicaux silyles soit par arrachement d'hydrogène, soit par une substitution homolytique bimoléculaire (S_{H2}) : réactions **r-6** et **r-7**, iv) reformer des radicaux silyles (**r-9**) par une décomposition des hydroperoxydes (**r-8**).

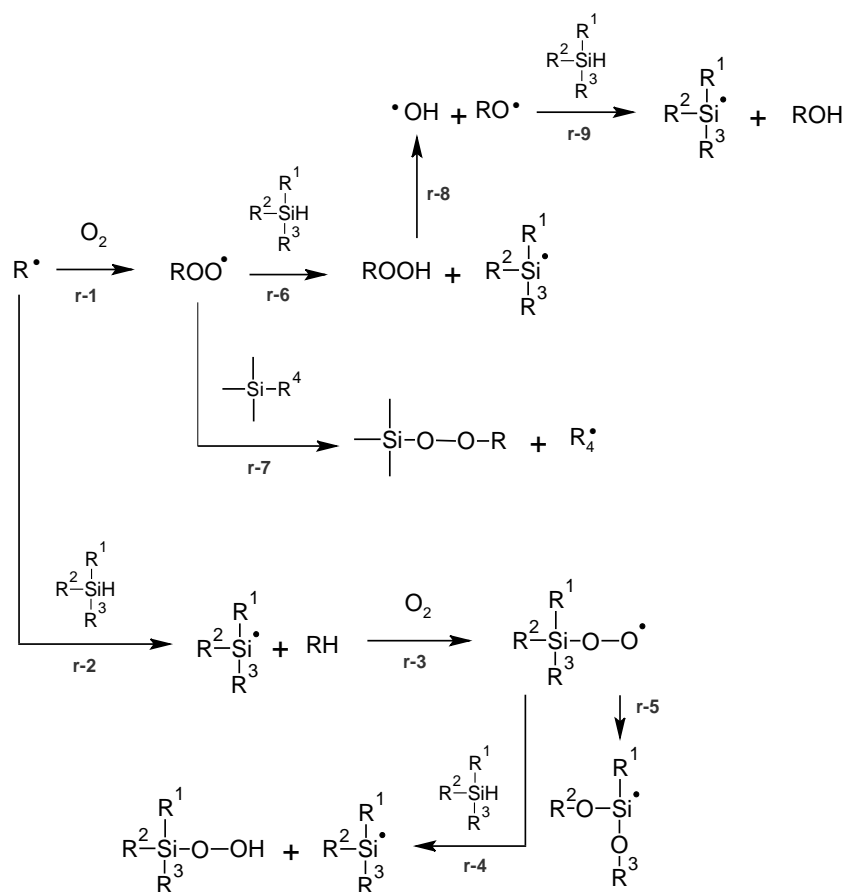
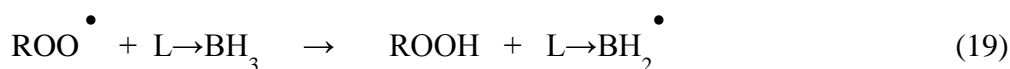
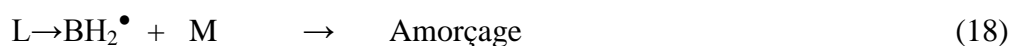


Schéma I-5 : Mécanismes réactionnels des radicaux silyles en présence d'oxygène.

Les radicaux silyles sont très intéressants car ils sont non inhibés par l'oxygène : ils réagissent avec l'oxygène pour former des peroxydes (**r-3**) mais les peroxydes peuvent ensuite arracher l'hydrogène des silanes (**r-6**) pour reformer des silyles. Cette propriété est unique car il n'y a plus d'accumulation de peroxydes stables, et donc, une inhibition par l'oxygène beaucoup plus faible en utilisant cette chimie dans des systèmes amorceurs de polymérisation. Nous nous sommes intéressés aux radicaux boryles [29,30,32,34,37-38]. En effet, une étude préliminaire de la littérature a montré que ces radicaux étaient très réactifs pour l'addition sur des doubles liaisons (18) (monomères vinyliques (M) pour les polymérisations radicalaires) [29] mais aussi que les organoboranes pouvaient réagir avec les peroxydes pour reformer des boryles (19):



Cette dernière réaction avec la conversion de peroxydes stables en radicaux boryles réactifs (19) serait comme avec les silanes, efficace pour réduire l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène.

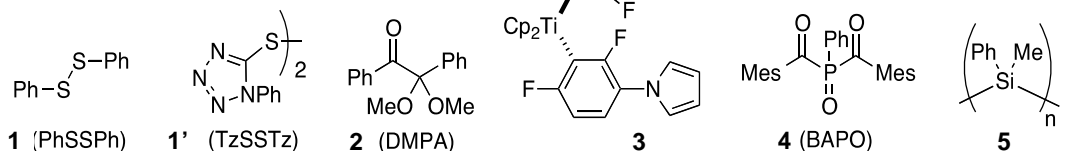
Dans ce chapitre, différentes techniques expérimentales vont être utilisées pour étudier l'activité des radicaux boryles en polymérisation. Les cinétiques de photopolymérisation vont être obtenues en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (RT-FTIR), les mécanismes réactionnels vont être mis en évidence grâce à la photolyse laser éclair (LFP) et la résonance paramagnétique électronique (RPE). Ceci va permettre d'avoir une meilleure compréhension des réactions ayant lieu. Les composés utilisés dans cette partie ne possèdent pas de problèmes de solubilité, de stabilité ou d'odeur.

Plusieurs structures de radicaux boryles ont été sélectionnées afin de les utiliser en tant que nouveaux amorceurs pour des réactions de polymérisation radicalaire fonctionnant en présence d'oxygène.

2- CINÉTIQUES DE PHOTOPOLYMÉRISATION EN PRESENCE D'ORGANOBORANES

L'ensemble des composés utilisés dans cette étude sont représentés dans le **Schéma I-6**. Les co-amorceurs (**6,7,8**) ont été synthétisés dans les équipes du Prof. Dennis P. Curran et du Dr. Emmanuel Lacôte. Le TMPTA provient de Allnex. Les disulfures (**1** et **1'**), la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA) (**2**), le polysilane (**5**) sont fournis par Aldrich ; le titanocène (**3**) et l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine (BAPO) (**4**) par BASF.

Photoamorceurs:



de conversion augmente également grâce à la présence des boranes : il passe de 22% à plus de 30-35% en seulement 12 secondes d'irradiation lumineuse (courbe 1 vs. courbe 3).

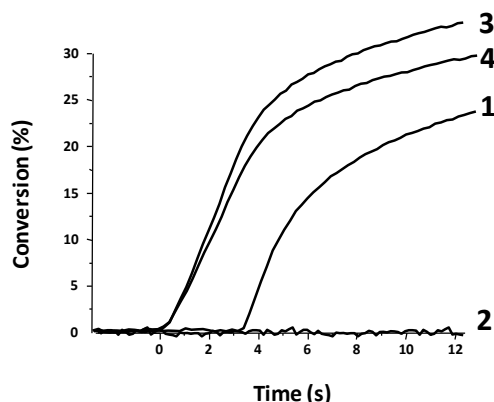


Figure I-5 : Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA en laminé en utilisant différents système amorceurs : 1) **1** (1% w/w) ; 2) **6** (2% w/w) ; 3) **1/6** (1%/2% w/w) ; 4) **1/8** (1%/2% w/w). Irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm).

Le système amorceur **PA**/organoborane permet de réduire la période d'inhibition. Dans ce qui suit, l'influence de l'oxygène sur les réactions de photopolymérisation sera directement traitée par le suivi des cinétiques sous air.

b) Cinétiques sous air

Sous air, l'emploi d'un organoborane seul ne permet pas la polymérisation du TMPTA pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment. Sur la **Figure I-6**, plusieurs cinétiques de photopolymérisation sous air sont regroupées. Dans tous les cas, l'utilisation d'un photoamorceur seul conduit à de faibles taux de conversion : 30% pour **2** (courbe 1.a), 23% pour **4** (courbe 1.b), 8% pour **3** (courbe 1.c) et 7% pour **5** (courbe 1.d). Par contre, l'ajout de borane permet d'augmenter l'efficacité de la polymérisation car de meilleures conversions finales sont relevées. Dans la **Figure I-6a**, l'addition de **6** a un effet considérable sur l'efficacité de polymérisation, la conversion passe de 30 à 50 % après 200 secondes d'exposition lumineuse. De même pour la **Figure I-6b**, la conversion finale a doublé grâce à l'ajout de **6** (23 vs. 46%). D'autres organoboranes ont été utilisés dans les mêmes conditions et avec d'autres photoamorceurs **Figures I-6c** et **d**, des effets similaires ont été observés. Ces expériences mettent en évidence l'efficacité d'amorçage de la polymérisation radicalaire sous air grâce à la présence

d'organoboranes combinés avec un photoamorceur. Pour les photoamorceurs **1** et **1'** seuls, il n'y a aucune polymérisation sous air.

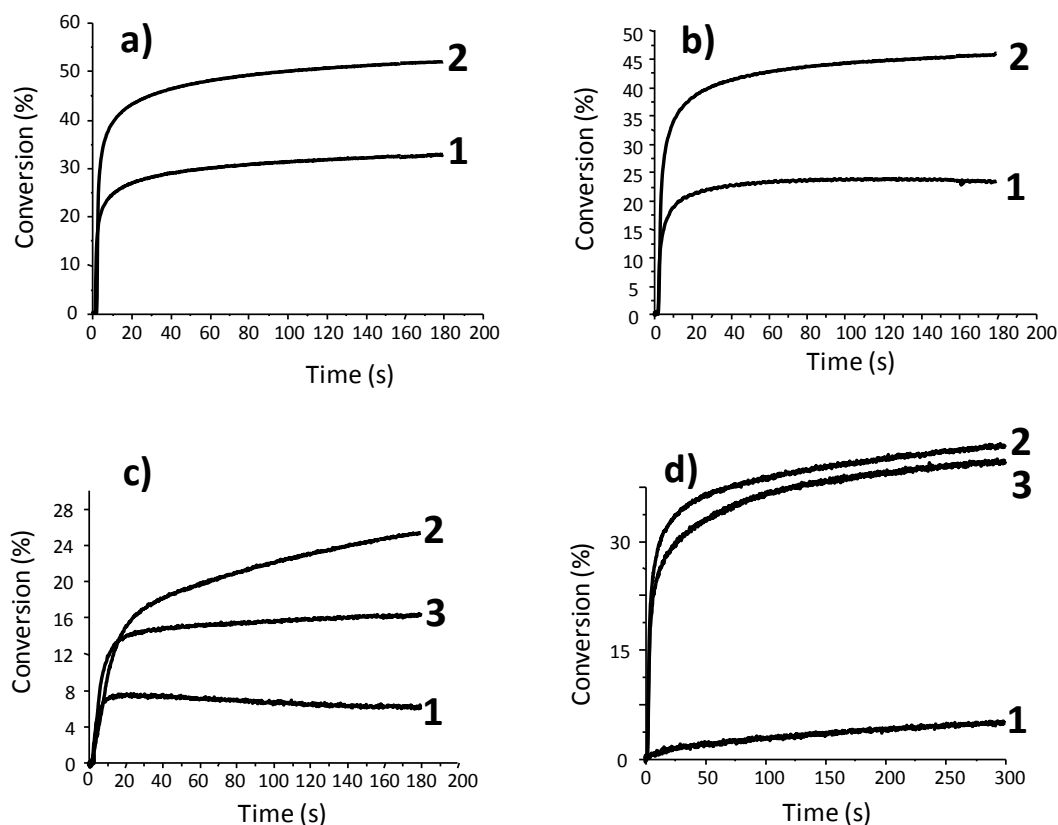


Figure I-6 : Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA sous air en utilisant différents systèmes amorceurs : **a)** 1) **2** (1% w/w) ; 2) **2/6** (1%/2% w/w) ; **b)** 1) **4** (1% w/w) ; 2) **4/6** (1%/2% w/w) ; **c)** 1) **3** (1% w/w) ; 2) **3/6** (1%/2% w/w) ; 3) **3/7** (1%/2% w/w) ; **d)** 1) **5** (1% w/w) ; 2) **5/6** (1%/2% w/w) ; 3) **5/7** (1%/2% w/w). Irradiation lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm).

Les organoboranes ont donc clairement un effet bénéfique sur les polymérisations radicalaires sous air et sous irradiation UV (lampe Hg-Xe). Il est cependant important de connaître la nature des radicaux mis en jeu lors de l'amorçage de la polymérisation, ce qui sera examiné dans le point suivant.

3- FORMATION DES RADICAUX BORYLES

Dans le **Schéma I-7**, des exemples de structures de radicaux boryles et nitroxydes (après capture sur PBN en ESR spin-trapping) observés en résonance paramagnétique électronique (RPE) spin-trapping sont donnés.

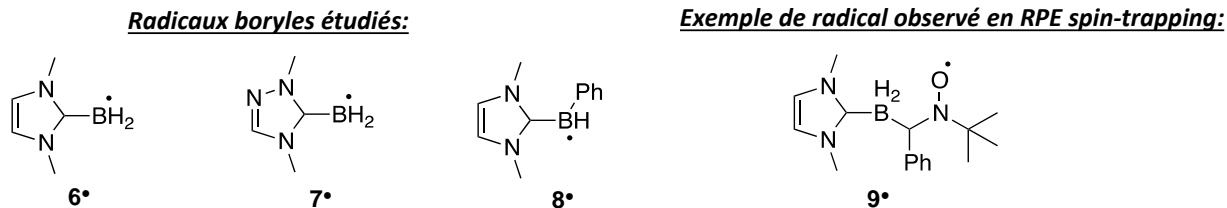


Schéma I-7 : Radicaux boryles et exemple de nitroxyde observés en RPE spin-trapping.

Pour déterminer la nature des radicaux formés lors de l'amorçage, la résonance paramagnétique électronique (RPE) est utilisée avec la méthode du spin trapping. Les agents de capture (des nitrones ici appelées spin-trap : α -phényl-N-*tert*-butylnitron (PBN)) vont réagir avec les radicaux formés sous irradiation lumineuse pour former des radicaux nitroxydes stables et donc facilement observables. La **Figure I-7** montre le signal obtenu lors de l'irradiation de la solution photoamorceur (**1'**)/organoborane (**6**) avec une lampe Hg-Xe. Le signal obtenu sur la **Figure I-7** correspond à la formation du radical (**9•**) caractérisé par des valeurs de couplages hyperfins de $a_N = 15,4$; $a_H = 2,1$ et $a_B = 4,3$ G. **Cette technique de RPE spin-trapping permet de mettre en évidence les radicaux boryles générés lors de l'interaction PA/organoborane sous irradiation lumineuse.** En utilisant les différents photoamorceurs combinés avec ces organoboranes, les radicaux boryles ont toujours été détectés, les différents spectres ont été donnés dans notre publication [39]. Lorsque les organoboranes sont irradiés sans **PA**, il n'y a pas de radicaux formés car ces composés n'absorbent pas la lumière.

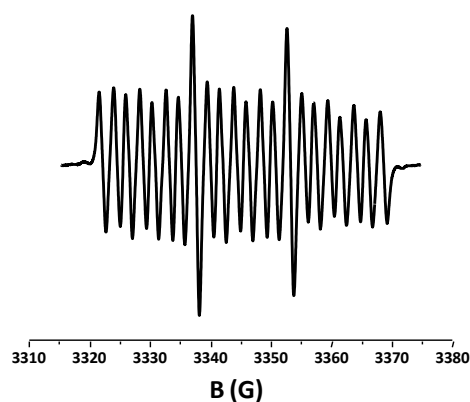


Figure I-7 : Spectre RPE de la formation de **9•** à partir du mélange **1'**/**6** et de l'agent de capture (α -phényl-N-*tert*-butylnitron (PBN)) dans le *tert*-butylbenzène (sous irradiation lumineuse avec une lampe Hg-Xe, $\lambda > 340$ nm) ; [PBN] 0,01 M, [**1'**] = [**6**] = 0,05 M.

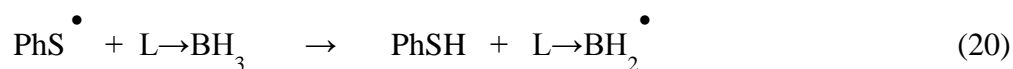
La RPE a mis en évidence la formation des radicaux boryles pour les systèmes composés d'un système photoamorceur/organoborane. Cette information permet ainsi d'établir un mécanisme réactionnel.

4- MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Les réactions de photopolymérisation se produisant avec le système *PA*/organoborane nécessitent une compréhension du mécanisme pour : i) expliquer l'efficacité de la polymérisation lorsqu'il y a ajout de borane avec les photoamorceurs et ii) expliquer pourquoi ces systèmes ne subissent pas l'inhibition de l'oxygène.

a) Mécanisme général

Les études de RPE et de photolyse laser éclair (présentées en détails dans notre publication [39]; techniques décrites aussi en annexe de ce manuscrit) permettent d'établir un mécanisme réactionnel présenté dans le **Schéma I-8**. La RPE indique la nature des radicaux formés : pour le mélange *PA*/organoborane des radicaux boryles ont toujours été observés sous irradiation. Le diphenyldisulfure (PhS-SPh) a été employé comme photoamorceur modèle dans cette étude. Le PhS-SPh est un photoamorceur de *Type I*, en l'irradiant il se coupe au niveau de la liaison soufre-soufre et forme des radicaux thiophényles (PhS[•]) qui ont également été détectés en RPE spin-trapping lors de l'irradiation de PhS-SPh seul. L'acrylate de méthyle est utilisé comme monomère modèle dans ce travail. Il a été montré lors de notre étude en photolyse laser éclair que les thiyles, radicaux électrophiles pauvres en électrons s'additionnent lentement sur les acrylates aussi pauvres en électrons ($k_{\text{add}} = 2,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). À l'inverse, ces radicaux arrachent rapidement un hydrogène à la molécule de borane (**6**) puisque la constante d'arrachement est alors très grande ($k_{\text{H}} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Puis, les radicaux boryles (**6**[•] : nucléophiles) formés s'additionnent très rapidement sur l'acrylate de méthyle ($k_{\text{add}} = 3,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Un suivi de la consommation de la liaison (B-H) a été réalisé par spectroscopie infrarouge ($\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$), les résultats ont montré qu'il y avait 50% de conversion de cette fonction, là encore, en accord avec la réaction (20).



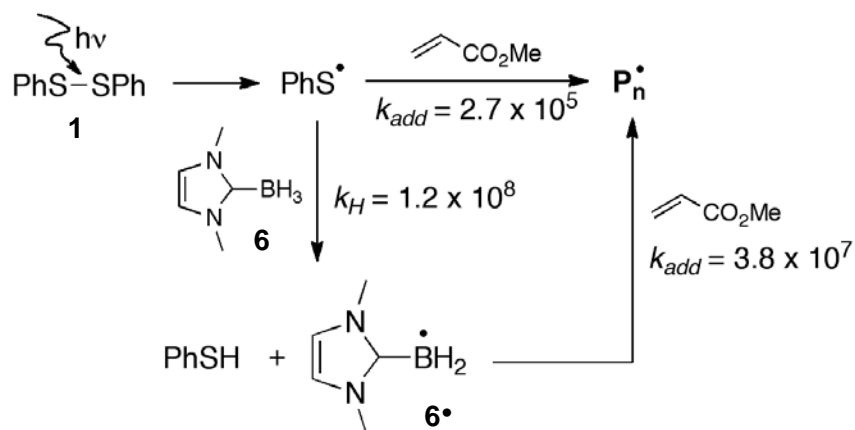


Schéma I-8 : Mécanisme réactionnel.

Ce mécanisme montre qu'une étape lente d'amorçage ($\text{PhS}^\bullet/\text{acrylate}$) est remplacée par deux étapes très rapides ($\text{PhS}^\bullet/\text{organoborane}$ puis $\text{L} \rightarrow \text{BH}_2^\bullet/\text{acrylate}$) grâce aux organoboranes. Dans ce qui suit, le mécanisme réactionnel en présence d'oxygène est décrit.

b) En présence d'oxygène

Lors du processus de polymérisation radicalaire en présence d'oxygène, les radicaux formés par décomposition de l'amorceur réagissent suivant les différentes réactions suivantes (Schéma I-9) :

- i) Réaction directe entre les radicaux primaires et l'oxygène. Ceci donne le radical peroxy $\mathbf{12}^\bullet$.
- ii) Réaction d'arrachement d'hydrogène avec les boranes **6** pour donner un radical boryle qui réagira sur l'oxygène pour former le peroxy $\mathbf{13}^\bullet$.
- iii) Lors de la croissance des chaînes de polymère pour former le peroxy $\mathbf{14}^\bullet$.

Ces réactions peuvent être décrites plus en détails. Les radicaux dérivés du photoamorceur réagissent parfois lentement avec l'oxygène, c'est le cas des radicaux thiyles. À titre d'exemple, une comparaison de ces radicaux est faite avec les radicaux ayles (Ar^\bullet : formés à partir du titanocène **3**). Ces derniers réagissent rapidement avec l'oxygène pour donner un radical peroxy $\mathbf{12}^\bullet$ stable. Cette différence entre les radicaux thiyles (formés par **1** et $\mathbf{1}^\bullet$) et les radicaux ayles

permet d'expliquer que les radicaux thiyles n'amorcent pas la polymérisation radicalaire en présence d'oxygène comparé aux radicaux aryles (résultats observés dans la **Figure I-6**).

L'oxygène peut rapidement réagir avec le radical **6[•]** pour donner un boraperoxyde **13[•]** [32,40], celui-ci réagit également avec le borane **6** pour reformer **6[•]** [39]. Enfin, l'oxygène peut réagir sur la chaîne de polymère en croissance et former **14[•]** qui peut très rapidement arracher un hydrogène au borane **6** et reformer des radicaux boryles **6[•]** amorceurs. Les constantes d'arrachement d'hydrogène des composés **12[•]** et **14[•]** sur le borane **6** ont mis en évidence une valeur élevée de $350 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (étude cinétique en RPE [39]). Ces résultats montrent que les radicaux boryles sont rapidement reformés en présence d'oxygène par réaction d'arrachement d'hydrogène entre les peroxydes **12[•]**, **13[•]** et **14[•]** et l'organoborane. Ceci est en accord avec le caractère électrophile des radicaux peroxyde (**12[•]** et **14[•]**) qui réagissent très bien avec des composés nucléophiles (**6**) pour donner **6[•]**. **La formation de boryles réactifs permet de consommer l'oxygène tout en régénérant des boryles amorceurs.**

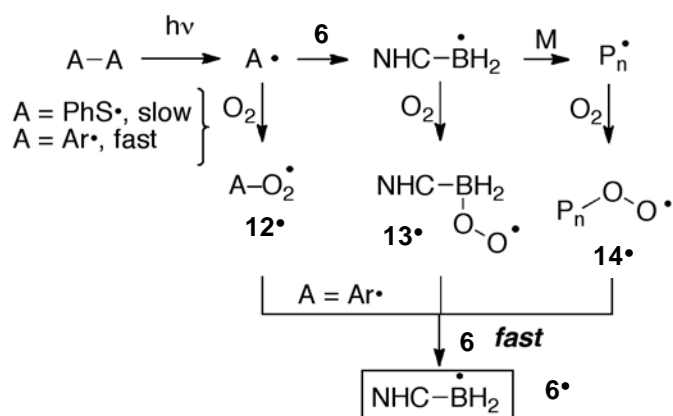


Schéma I-9 : Mécanisme réactionnel en présence d'oxygène.

5- CONCLUSION

Pour résumer, la présence d'organoboranes améliore l'efficacité de la polymérisation sous air et en laminé. Les photoamorceurs arrachent rapidement un (ou plusieurs) hydrogène à l'organoborane pour former un radical boryle très réactif. Les différentes techniques de caractérisation ont permis de mettre au point deux mécanismes réactionnels qui décrivent : i) les problèmes liés à l'oxygène et ii) la grande réactivité des radicaux boryles même en milieu aéré.

Dans ce deuxième chapitre il a été possible de former un système photoamorceur de *Type II* original en combinant des oganoboranes à des **PA**. Dans le troisième chapitre, un système **PA** de *Type I* (monocomposant) dont la structure de la molécule aura la particularité de générer directement des boryles sous l'action de la lumière sera traité. Une telle structure n'avait jamais été proposée précédemment. Une utilisation en monocomposant aurait l'avantage de simplifier la mise en œuvre dans les utilisations pratiques.

CHAPITRE III : FORMATION DES RADICAUX BORYLES PAR UN SYSTÈME PHOTOAMORCEUR DE *TYPE I*

1- INTRODUCTION

Ce troisième chapitre va traiter des systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire de *Type I* générant directement des radicaux boryles. Les travaux réalisés seront discutés puis présentés sous forme de publication. L'étude du deuxième chapitre a révélé que le système amorceur organoborane combiné au disulfure permettait une excellente efficacité de polymérisation. C'est pour cette raison que de nouvelles molécules d'organoboranes dans lesquelles le bore est directement lié à un atome de soufre ont été développées. Ce concept de liaison B-S a été réalisé dans le cadre de l'ANR NHC-X et l'ensemble des molécules ont été synthétisées dans les groupes suivants :

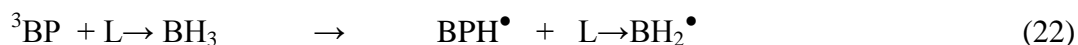
- Pr. Dennis Curran (Université de Pittsburgh), USA.
- Dr. Emmanuel Lacôte (C2P2 - Lyon), France.
- Dr. Nicolas Blanchard (CNRS - Strasbourg), France.

Des calculs de modélisation moléculaire ont montré que la liaison B-S avait une faible énergie, on peut donc penser qu'une réaction de coupure peut intervenir à l'état excité.

Rappel sur les avantages des radicaux boryles :

Les organoboranes ont la particularité de former des radicaux boryles qui sont capable de réduire l'inhibition causée par l'oxygène pour la polymérisation radicalaire [11,37-38]. Il y a deux manières de former les radicaux boryles :

1/ Par arrachement d'hydrogène (21,22) (L est alors un ligand qui complexe le bore) :



2/ Par réaction de peroxydation, ce qui explique en grande partie l'amélioration de la réaction de polymérisation sous air à l'aide de ces structures (23). Un organoborane interagit avec un radical peroxyde stable pour générer un radical boryle amorceur :



La conversion des radicaux peroxyde stables en boryles très réactifs permet d'obtenir de bonnes polymérisations en milieu aéré.

Grâce aux nombreux avantages que possèdent ces radicaux, de nouvelles structures d'organoboranes avec un ou plusieurs atomes de soufre ont été développées pour être utilisées comme photoamorceur de *Type I* (Schéma I-10). L'avantage de ces systèmes de *Type I* serait leur simplicité d'utilisation (monocomposant).

2- PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION

Le **Schéma I-10** regroupe l'ensemble des composés étudiés. L'isopropylthioxanthone (ITX) provient de Aldrich. Les photoamorceurs ont été synthétisés par les collaborateurs.

Dans la suite de ce chapitre, seuls les résultats des composés **NHC-BH₃** et **11** (noté **NHC-BH(S-Ph)₂** dans la suite) seront exposés. Ces mêmes résultats peuvent être transposés à l'ensemble des molécules étudiées et sont rappelés dans la publication ajoutée en fin de chapitre (page 43).

Photoamorceurs:

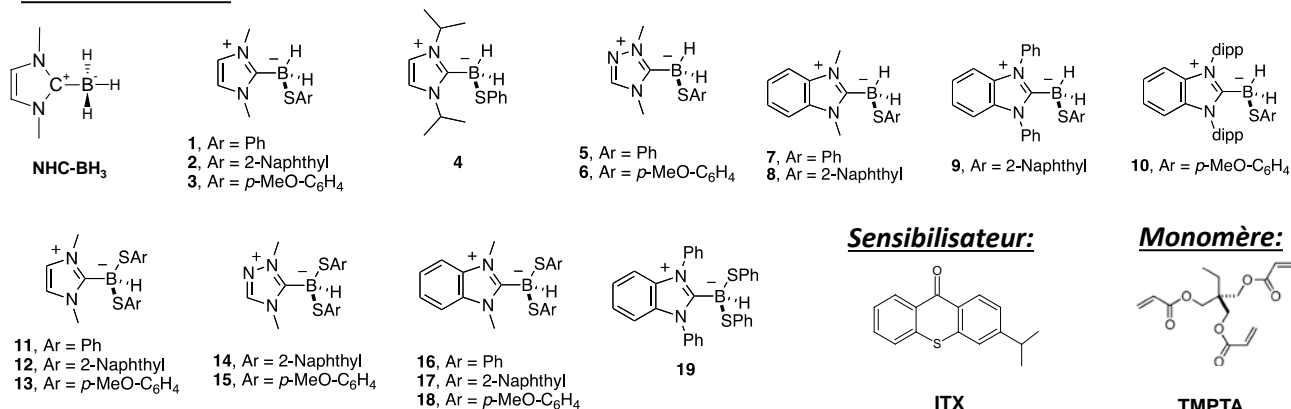


Schéma I-10 : Composés étudiés.

Les spectres d'absorption des organoboranes sont reportés dans la **Figure I-8**. La présence du soufre augmente considérablement les propriétés d'absorption de la molécule et décale le spectre vers des plus grandes longueurs d'onde ($\epsilon_{268 \text{ nm}}(\text{NHC-BH(S-Ph)}_2) \sim 10\,000$ vs. $\epsilon_{268 \text{ nm}}(\text{NHC-BH}_3) \sim 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{NHC-BH(S-Ph)}_2) \sim 270 \text{ nm}$ vs. $\lambda_{\text{max}}(\text{NHC-BH}_3) < 230 \text{ nm}$). Suite aux calculs des orbitales moléculaires frontières (HOMO-LUMO), cette différence d'absorption est attribuée à un transfert de charge entre le groupement thioéther (donneur d'électron) et le carbène (accepteur d'électron) (**Figure I-9**). Ce qui correspond plus précisément à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ HOMO \rightarrow LUMO. Les calculs renseignent également sur les énergies de liaison des composés. Pour **NHC-BH₃**, l'énergie de la liaison (B-H) est entre 80 et 88 kcal.mol⁻¹ tandis que pour les molécules **NHC-B-S** l'énergie de liaison (B-S) beaucoup plus faible (entre 47 et 60 kcal.mol⁻¹). La faible valeur d'énergie de liaison B-S est un facteur favorable à la coupure de la liaison à l'état excité. Ainsi, la coupure homolytique de la liaison B-S (24) peut être envisagée de manière directe car elle est beaucoup plus favorable énergiquement :

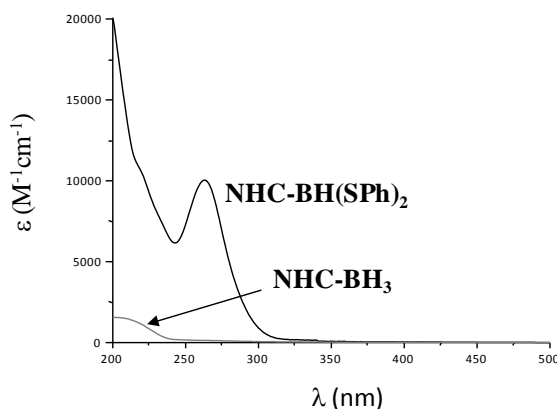
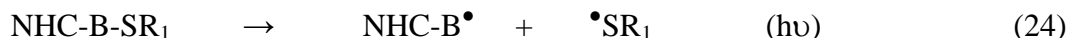


Figure I-8 : Spectres d'absorption des organoboranes.

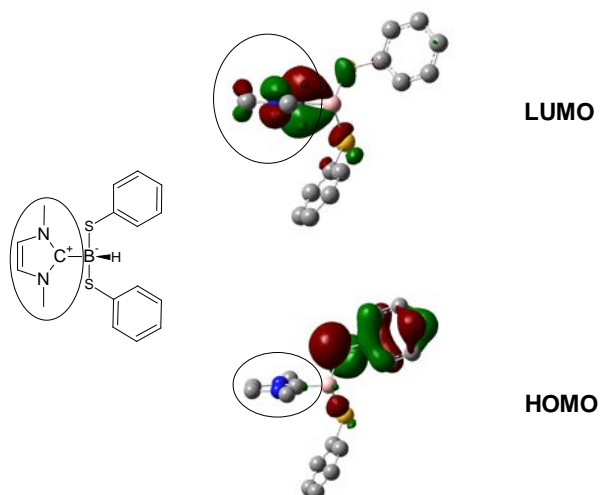


Figure I-9 : Les orbitales HOMO et LUMO du complexe **NHC-BH(S-Ph)₂**, sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (calculées avec UB3LYP/6-31 G*).

Ces nouvelles structures vont être utilisées comme photoamorceurs de réactions de photopolymérisation.

3- CINÉTIQUES DE PHOTOPOLYMERISATION

a) Photoamorceurs de *Type I*

Dans les précédents travaux, la formation des radicaux boryles sous lumière UV a été mise en évidence pour le système amorceur composé de **PA/NHC-BH₃** (voir **Chapitre précédent**). De nouvelles structures basées sur une coupure B-S (amorceur de *Type I*) sont proposées dans ce chapitre. Les résultats seront discutés en détails pour le composé (**NHC-BH(S-Ph)₂**) mais pour les autres composés ils sont donnés dans la publication en fin de chapitre. L'amorçage de la polymérisation par ce type de composés (**Figure I-10a**) mais également la photolyse (**Figure I-10b**) seront étudiés.

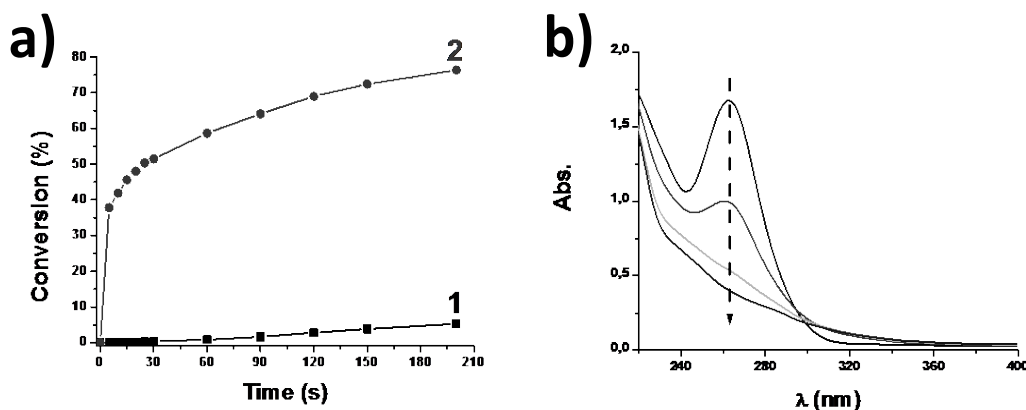


Figure I-10 : a) Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA pour différents amorceurs irradiés avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm), en laminé ; 1) TMPTA seul, 2) **NHC-BH(S-Ph)₂** (2% w/w) ; b) Photolyse du **NHC-BH(S-Ph)₂** dans l'acétonitrile : irradié 40 secondes avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm).

Une polymérisation radicalaire du TMPTA en laminé en présence du composé **NHC-BH(S-Ph)₂** est décrite dans la **Figure I-10a** (courbe 2). Comme le montre la courbe 1, il n'y a pas de polymérisation en absence de cet amorceur. Au contraire, en présence de **NHC-BH(S-Ph)₂**, un excellent profil de polymérisation avec un très bon taux de conversion final est obtenu (80%). La molécule **NHC-BH(S-Ph)₂** se révèle donc être un excellent photoamorceur pour la photopolymérisation du TMPTA.

La photolyse de **NHC-BH(S-Ph)₂** dans l'acétonitrile a également été réalisée. Après quelques secondes d'irradiation avec la lampe Hg-Xe, une diminution rapide de l'absorbance à 260 nm est observée (**Figure I-10b**). La photolyse est complète après 40 secondes. En conclusion, ces résultats révèlent que le complexe **NHC-BH(S-Ph)₂** est très photosensible avec une décomposition complète sous irradiation en moins de 40 secondes.

La plupart des complexes NHC-B-S absorbent très peu à des longueurs d'onde supérieures à 340 nm. Pour pouvoir les utiliser à des longueurs d'ondes plus grandes ($\lambda > 340$ nm), il est nécessaire de les sensibiliser. Dans ce qui suit, ces molécules seront donc sensibilisées pour tenter de développer un système amorceur polymérisant le TMPTA en présence d'oxygène pour $\lambda > 340$ nm.

b) Sensibilisation par l'isopropylthioxanthone (ITX)

Le but est d'utiliser un composé photosensible (absorbant à des $\lambda > 340$ nm) qui sera combiné avec nos complexes B-S, pour avoir un système photoamorceur global absorbant à des $\lambda > 340$ nm (**Figure I-11**). L'isopropylthioxanthone (**ITX**) va être utilisé comme sensibilisateur car il possède un maximum d'absorption vers 384 nm avec un coefficient d'absorption très élevé ($\sim 5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

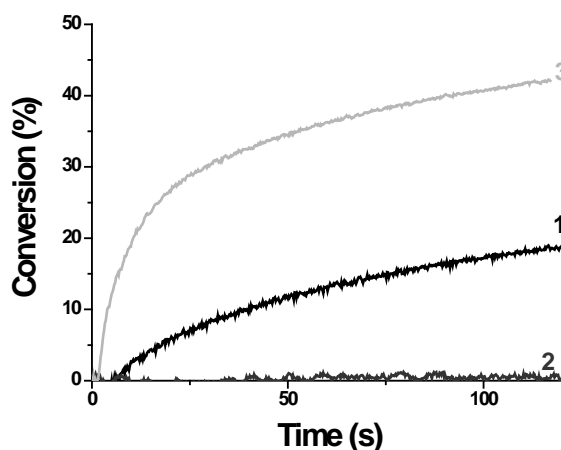


Figure I-11 : Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA pour différents amorceurs : 1) ITX (1% w/w), 2) **NHC-BH₂(S-Naph)** (2% w/w), 3) ITX + **NHC-BH₂(S-Naph)** (1%/2% w/w). Irradiés avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm), sous air.

Lorsque le **NHC-BH₂(S-Naph)** est utilisé seul, il ne permet pas la polymérisation du TMPTA car il n'absorbe pas la lumière pour $\lambda > 340$ nm (**Figure I-11**, courbe 2). Par contre, l'**ITX** va permettre la formation de radicaux ayant la capacité d'amorcer la polymérisation ; une faible conversion (20%) est observée prouvant que les radicaux formés sont en grande partie inhibés par l'oxygène (en l'absence de bonnes cinétiques de polymérisation ont été observées). En combinant l'**ITX** avec le **NHC-BH₂(S-Naph)** on obtient une très bonne cinétique de polymérisation avec près de 45% de conversion en seulement 120 secondes d'exposition lumineuse (courbe 3).

Des résultats similaires sont obtenus avec d'autres composés basés sur une liaison B-S. L'ensemble de ces résultats obtenus montre que ces composés ont la capacité d'amorcer la polymérisation de monomères acryliques sous air pour des $\lambda > 340$ nm. Afin de mieux

comprendre le mécanisme d'amorçage de ces complexes avec et sans **ITX**, une étude RPE est réalisée dans le but de déterminer la nature des radicaux générés lors de l'irradiation lumineuse.

4- MISE EN ÉVIDENCE DES RADICAUX BORYLES PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

L'étude RPE en mode spin-trapping montre la formation de radicaux libres lors de l'irradiation des composés (B-S) dans le *tert*-butylbenzène (voir **article page 43 pour l'ensemble des structures**). Dans le cas du composé **NHC-BH(S-Ph)₂**, le spectre obtenu est donné dans la **Figure I-12**.

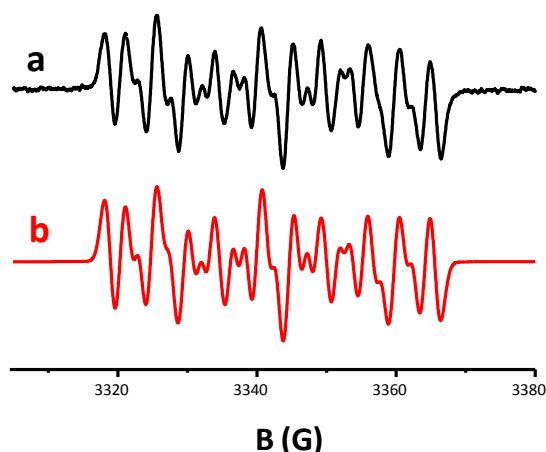
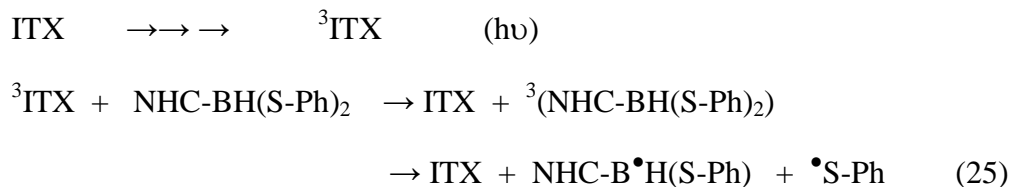


Figure I-12 : Spectre RPE obtenu lors de l'irradiation d'une solution de **NHC-BH(S-Ph)₂**/PBN dans le *tert*-butylbenzène (sous irradiation lumineuse avec une lampe Hg-Xe, $\lambda > 340$ nm); a) spectre expérimental ; b) spectre simulé.

Pour l'organoborane **NHC-BH(S-Ph)₂**, des radicaux sont formés lors d'une irradiation sous lumière UV (**Figure I-12**). Par simulation du spectre RPE, des radicaux boryles et thiophényles ont été observés, les valeurs de couplages hyperfins a_N , a_H et a_B sont respectivement de 15,2 G ; 2,7 G et 4,4 G pour les boryles ; $a_N = 13,9$ G et $a_H = 1,8$ G pour les thiophényles. Ces valeurs coïncident bien avec celles obtenues dans la littérature où ces radicaux sont générés par d'autres modes de formation. Ainsi, lors de l'irradiation de la molécule **NHC-BH(S-Ph)₂**, une coupure homolytique de la liaison bore-soufre est mise en évidence pour la première fois (réaction 24 (page 37)). Un tel comportement a pu être observé sur l'ensemble des composés étudiés.

Pour la sensibilisation par **ITX**, des radicaux boryles ont également été détectés, le mécanisme correspond à une dissociation par transfert d'énergie (25) et est décrit en détails dans la publication en fin de chapitre.



5- CONCLUSION

Dans cette partie, des radicaux boryles ont été formés sous lumière UV grâce à de nouvelles molécules basées sur une coupure homolytique originale de la liaison B-S (bore-soufre). Par la suite, le système amorceur a été sensibilisé dans l'idée de décaler l'absorbance de ces systèmes vers des longueurs d'ondes plus grandes ($\lambda > 340$ nm). On notera qu'il n'existait pas de photoamorceur construit sur une telle chimie.

Les sources d'irradiations du visible sont moins nocives que celles utilisant l'UV (cancérigène par exemple), elles sont aussi plus accessibles (peu coûteuses en énergie et prix d'achat faible). C'est pour cette raison que nous allons essayer de générer les radicaux boryles sous lumière visible. Le facteur clé sera de sensibiliser les organoboranes pour décaler le spectre d'absorption du photosensibilisateur dans le visible. Ceci constituera le quatrième chapitre.

L'utilisation des radicaux boryles en polymérisation étant très originale, ce travail va permettre d'ouvrir de nouveaux axes de recherche avec des systèmes en conditions douces et sous air.

Formation of N-Heterocyclic Carbene–Boryl Radicals through Electrochemical and Photochemical Cleavage of the B–S bond in N-Heterocyclic Carbene–Boryl Sulfides

Sofia Telitel,[†] Anne-Laure Vallet,[‡] Stéphane Schweizer,[§] Bernard Delpech,[‡] Nicolas Blanchard,[⊥] Fabrice Morlet-Savary,[†] Bernadette Graff,[†] Dennis P. Curran,^{||} Marc Robert,^{*,▽} Emmanuel Lacôte,^{*,#} and Jacques Lalevée^{*,†}

[†]Institut de Science des Matériaux de Mulhouse IS2M (UMR CNRS 7361), Université de Haute Alsace, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

[‡]ICSN CNRS, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex France

[§]Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique (EA 4566), Université de Haute-Alsace-ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

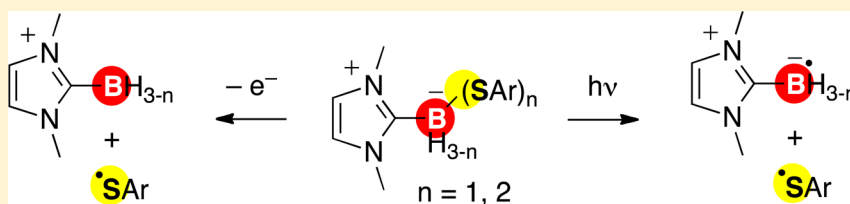
[⊥]Laboratoire de Chimie Moléculaire (UMR CNRS 7509), École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

^{||}Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260 United States

[▽]Laboratoire d'Électrochimie Moléculaire (UMR CNRS 7591), Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75013 Paris, France

[#]Institut de chimie de Lyon, Université de Lyon, UMR 5265 CNRS-Université Lyon I-ESCP Lyon, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France

S Supporting Information



ABSTRACT: The B–S bond in N-heterocyclic carbene (NHC)–boryl sulfides can be cleaved homolytically to NHC–boryl or NHC–thioboryl and thiyl radicals using light, either directly around 300 nm or with a sensitizer at a longer wavelength (>340 nm). In contrast, the electrochemical reductive cleavage of the B–S bond is difficult. This easy photolytic cleavage makes the NHC–boryl sulfides good type I photopolymerization initiators for the polymerization of acrylates under air.

INTRODUCTION

The complexation of boranes by N-heterocyclic carbenes (NHCs) generates stable adducts¹ that can be used as reagents for both organic^{2–5} and polymer synthesis.^{6–10} In radical-based transformations, the rich chemistry of NHC-complexed boryl radicals has found many uses. Such radicals can homolytically substitute mono-^{3,7,11} and divalent¹² atoms, add to xanthates^{2,13} and electron-poor olefins,^{7,9} dimerize,^{14–16} or enter redox processes.^{17–19} In other words, NHC–boryl radicals undergo nearly all of the elementary steps open to carbon-centered radicals and thus have a high synthetic potential.

Previous work on radical, ionic, and organometallic reactions of NHC–boranes has focused almost exclusively on Lewis pairs involving a variety of different NHCs and the parent borane (BH₃). Attention is now shifting to B-substituted NHC–boranes, and new reaction modes are being uncovered. For example, B-alkyl and B-aryl substituents can help stabilize

boreniums,^{19,20} generate frustrated Lewis pairs,²¹ or lead to radical β -eliminations.¹⁴ Also, B-substituents can be transferred to palladium complexes for Suzuki–Miyaura couplings.²² NHC–boryl halides can be reduced by electron transfer to generate boryl anions,^{17,18} borylenes,^{23,24} and multiply bonded diboron compounds.²⁵ And NHC monoadducts of diboranes have a rich chemistry of their own.^{14,26–28}

We have shown that NHC–boranes react with diaryl disulfides to form NHC–boryl mono- and bis-sulfides. NHC–Boryl sulfides are a new family of B-substituted NHC–boranes with unexplored chemistry.¹²

Here we describe the cleavage of the B–S bond in NHC–boryl mono- and bis-sulfides by irradiation with and without photosensitizers and by electrochemical stimulation. The

Received: June 29, 2013

Published: October 10, 2013

resulting reactive intermediates have been characterized by EPR spectroscopy and cyclic voltammetry. To illustrate the use of this easy B–S photolytic cleavage, we investigated NHC–boryl sulfides as type I initiators for the direct and sensitized photopolymerization of acrylates.

RESULTS AND DISCUSSION

The compounds examined in this study were prepared in one step by thermal or photochemical reactions of NHC–boranes with disulfides (Figure 1).¹² Both mono- (1–10) and bis-

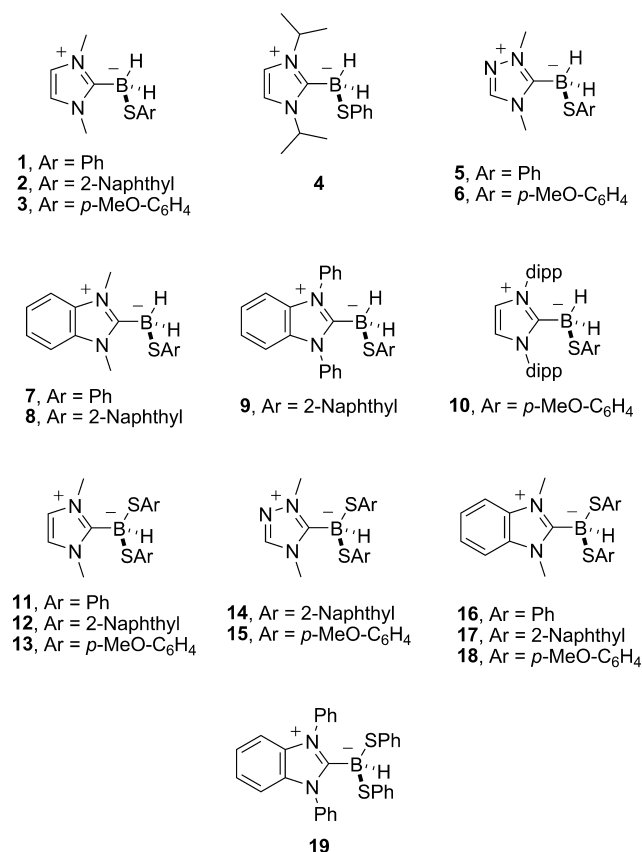


Figure 1. Structures of the NHC–boryl sulfides used in this work.

sulfide complexes (11–19) were made with an assortment of substituents on the NHC ring and the sulfide. The NHCs used were the dimethyl- and di-isopropyl-imidazolyliene (as in 1–4 and 11–13); the bis-di-isopropylphenyl-imidazolyliene (as in 10); the diphenyl-benzimidazolyliene (as in 9 and 19); the dimethyl-benzimidazolyliene (as in 7, 8, and 16–18) and the dimethyl-triazolyliene (as in 5, 6, 14, and 15). The substituents at sulfur were phenyl, 2-naphthyl and *p*-methoxyphenyl.

Photochemical Properties. Light Absorption. A typical UV absorption spectrum of a NHC–boryl monosulfide (4) is shown in Figure 2. There is a strong absorption at 268 nm ($\epsilon = 12\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, Figure 2A, curve a). In contrast, the parent NHC–BH₃ complex does not have this transition, and its light absorption at lower wavelengths is also weaker ($\epsilon < 2000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ at 200 nm, Figure 2A, curve c).

Based on molecular orbital calculations, we attribute the absorption band at 268 nm in monosulfide 4 to a charge transfer $\pi \rightarrow \pi^*$ transition from the sulfide to the NHC. The calculated HOMO and LUMO of 4 are depicted in Figure 2B.

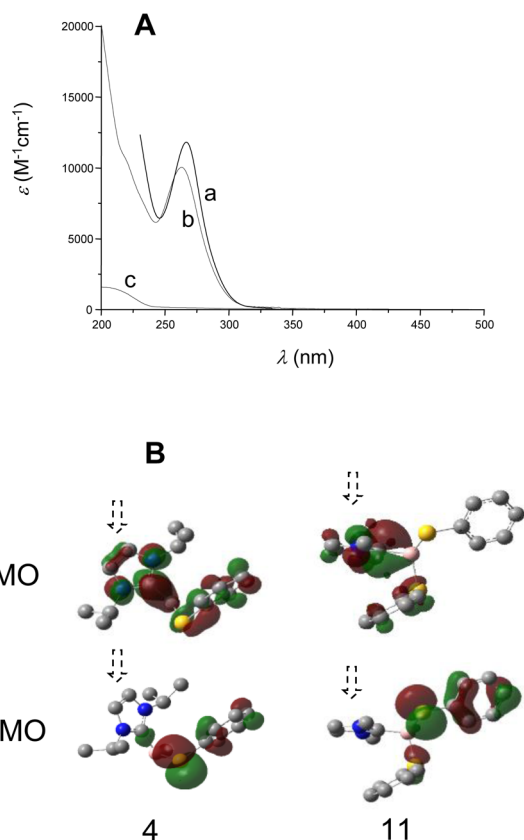


Figure 2. (A) UV absorption spectra for (a) 4, (b) 11, and (c) DiMe-Imd–BH₃ and (B) HOMO–LUMO orbitals involved in the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition for 4 and 11 (calculated at the UB3LYP/6-31G* level; the NHC is indicated by the dashed arrow; the hydrogen atoms are not shown for clarity).

These orbitals are mainly centered on the thioether and carbene moieties, respectively, suggesting a high charge transfer character for the HOMO–LUMO $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. NHC–boryl disulfide 11 exhibited a similar strong absorption at 260 nm (Figure 2A, curve b) and similar calculated frontier orbitals. This suggests a similar HOMO–LUMO transition (Figure 2B).

The measured values for the maximum absorption wavelength, as well as of the ϵ associated with the transitions for 10 NHC–boryl sulfides are reported in Table 1. The maxima all fall into the range of 260–330 nm.

We also calculated the BDEs for the various B–S bonds at the UB3LYP/6-31G* level (Table 1). All calculated BDEs were

Table 1. Absorption Properties in MeCN (λ_{max} , ϵ) and Calculated B–S BDEs (at the UB3LYP/6-31G* Level)

entry	NHCB	λ_{max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	BDE (kcal mol ⁻¹)
1	4	268	12000	60.0
2	5	300	9200	54.8
3	7	270	24600	53.8
4	8	260 (300) ^a	25000	54.3
5	11	263	10500	53.3
6	12	328	4100	51.6
7	13	258	18000	50.3
8	14	300	44000	49.7
9	16	263	21600	49.3
10	17	260 (300) ^a	41000	47.4

^aA shoulder was observed at ~300 nm.

rather low. The highest calculated value was for NHC–boryl monophenylsulfide **4** (60 kcal/mol) and the lowest was for NHC–boryl bis-naphthylsulfide **17** (47.4 kcal/mol).

Since all absorptions observed match well the emission of the practically convenient Xe–Hg light source (see Figure S1 in the Supporting Information), the photochemistry of NHC–boryl sulfides was investigated. The low BDEs (B–S) of the latter suggest that photolysis may result in B–S bond cleavage to form NHC–boryl and thiyl radicals.

Photochemical Reactivity. In a typical photolysis experiment, NHC–boryl monosulfide **5** was irradiated with a Xe–Hg lamp ($\sim 56 \text{ mW/cm}^2$) in acetonitrile. The $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band at 300 nm smoothly disappeared over only 40 s (Figure 3B). The band at 263 nm for NHC–boryl bis-sulfide **11** also

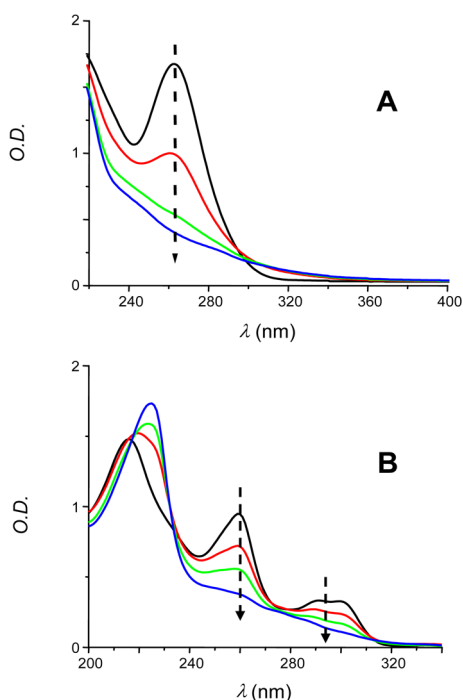


Figure 3. Photolysis of (A) **11** and (B) **5** in acetonitrile upon Xe–Hg lamp exposure from $t = 0$ (black curve) to 40 s (blue curve, intensity $\sim 56 \text{ mW/cm}^2$).

disappeared over 40 s (Figure 3A). A similar behavior was observed for all NHC–boryl sulfides examined (see the case of **18** in Figure S2, Supporting Information). This strongly suggests that the compounds have a very high photosensitivity.

Electron Spin Resonance (ESR)-Spin Trapping. We conducted ESR-spin trapping experiments with complexes **4**, **5**, **7**, **8**, **11–14**, **16**, and **17** to shed light on the photochemical processes involved. Representative spectra are shown in Figure 4, and further spectra are shown in Figure S3 in the Supporting Information. Standard analysis provided the hyperfine coupling values in Table 2.

In a typical experiment (Scheme 1), a deaerated solution of complex **4** and PBN (*N-tert-butyl- α -phenyl nitron*) in *tert*-butylbenzene was irradiated in the cavity of an ESR spectrometer. The resulting spectrum showed a signal at the g factor characteristic of nitroxide radicals. We assign the spectrum as a superposition of signals from **21** \cdot and **22** \cdot . The known PhS \cdot /PBN radical adduct **22** \cdot is characterized by hyperfine coupling constants $a_N = 13.9$ and $a_H = 1.8 \text{ G}$ ²⁹ (Figure 4A). The structure of the new nitroxide was assigned as

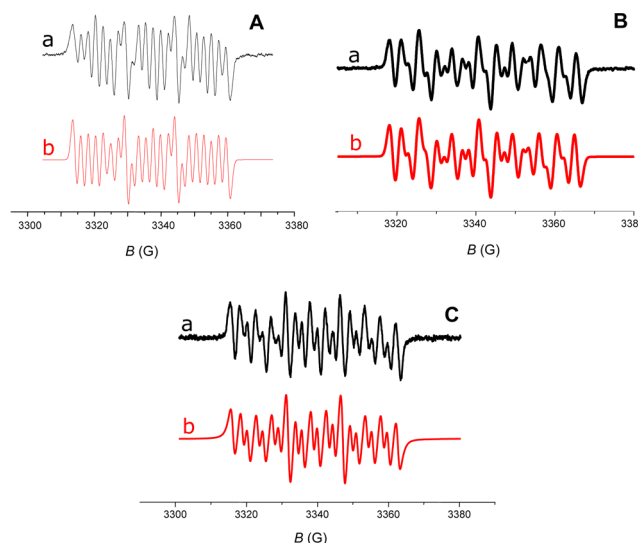


Figure 4. ESR-spin trapping spectra for the irradiation of (A) **4**, (B) **11**, and (C) **12** solutions in *tert*-butylbenzene; [PBN] = 0.01 M; experimental (a, black) and simulated (b, red) spectra.

the NHC boryl/PBN radical adduct **21** \cdot . This exhibits three significant hyperfine coupling constants with EPR active nuclei: one ($a_N = 15.1 \text{ G}$) indicating an α -N atom, a second ($a_H = 2.1 \text{ G}$) characteristic of a β -H, and a third ($a_B = 4.6 \text{ G}$) consistent with a β -B atom.^{6,7,9,10,30}

Under the same conditions, NHC–thioboryl adduct **24** \cdot (characterized by $a_N = 15.2$, $a_H = 2.7$, and $a_B = 4.4 \text{ G}$) was observed together with **22** \cdot from NHC–boryl bis-sulfide **11** (Figure 4B). On the other hand, the ESR-ST spectrum of NHC–boryl bis-naphthylsulfide **12** showed only the NHC–boryl adduct radical **26** \cdot (Figure 4C). The naphthylS \cdot /PBN radical adduct **27** \cdot was not observed.

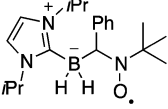
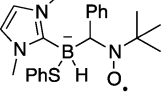
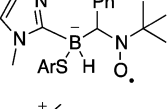
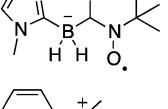
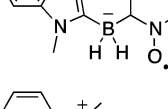
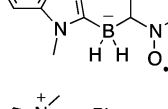
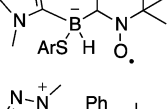
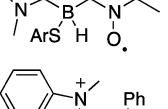
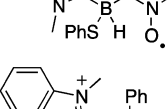
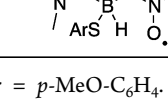
The observation of adducts derived from both B- and S-centered radicals shows that photolysis cleaves the B–S bond. Furthermore, no radical other than NHC–boryl (from monosulfides), NHC–thioboryl (from bis-sulfides) or thiyl was observed. This supports a selective cleavage of the B–S bond.

All spectra are the sum of signals from the NHC–boryl or NHC–thioboryl radical adducts and the thiyl radical adduct in varied proportion. The respective contribution of each species to the ESR signal derives from the relative rates of addition of the radicals issued from the homolysis to the nitron. The rate of addition of NaphthylS \cdot to PBN is probably so slow that only the B \cdot -adduct was observed from **12**.

We also only observed one set of hyperfine coupling constants in the case of adducts with a stereogenic boron atom (all adducts from NHC–boryl bis-sulfides). This may mean that the addition to the nitron is stereoselective or, perhaps more likely, that two diastereomers with similar EPR spectra are formed.

Laser Flash Photolysis (LFP) Experiments. The kinetic aspects of the photolysis of the NHC–boryl sulfides were studied by LFP. NHC–boryl monosulfide **7** was irradiated at 355 nm under nitrogen, and the decay of the absorbance was observed at 450 nm (Figure 5A, curve a). One transient appeared to result. However, shape of the decay observed under air revealed the presence of two transients and hence two intermediates. One intermediate was quenched by oxygen at a rate near diffusion control ($k_{O_2} \approx 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Figure 5A,

Table 2. ESR Parameters Characterizing the NHC–Boryl/PBN Radical Adducts Observed for the Photolysis of the Different NHCB–Boryl Sulfides^c

Entry	Substrate	Adduct	Hfc (G)		
			aN	aH	aB
1	4		15.1	2.1	4.6
2	11		15.2	2.7	4.4
3 ^a	12		15.2	2.7	4.4
4	5		15.1	2.7	4.2
5	7		15.1	2.7	4.2
6	8		15.1	2.7	4.2
7 ^b	13		15.2	2.8	4.4
8 ^a	14		15.2	3.1	4.2
9	16		15.2	3.0	4.3
10 ^a	17		15.2	3.0	4.2

^aAr = 2-naphthyl. ^bAr = *p*-MeO-C₆H₄. ^cHfc = hyperfine coupling constant.

curve b). This intermediate has a short lifetime (~100 ns) when oxygen is present. The remaining transient has a maximum absorption at 450 nm that is not affected by oxygen (Figure 5B). So the other intermediate has a long lifetime (>5 μs).

The LFP observations again show that the photoirradiation of 7 generates two radicals. Based on the ESR experiments, we identify them as the NHC–boryl and thiyl radicals obtained by B–S bond homolysis. Under air, the short-lived radical is the NHC–boryl radical, which is known to react with oxygen at diffusion control.⁸ The long-lived species is the thiyl radical,

Scheme 1. Radicals Involved in the ESR-Spin Trap Spectra Obtained from 4, 11, and 12 (PBN Trap)

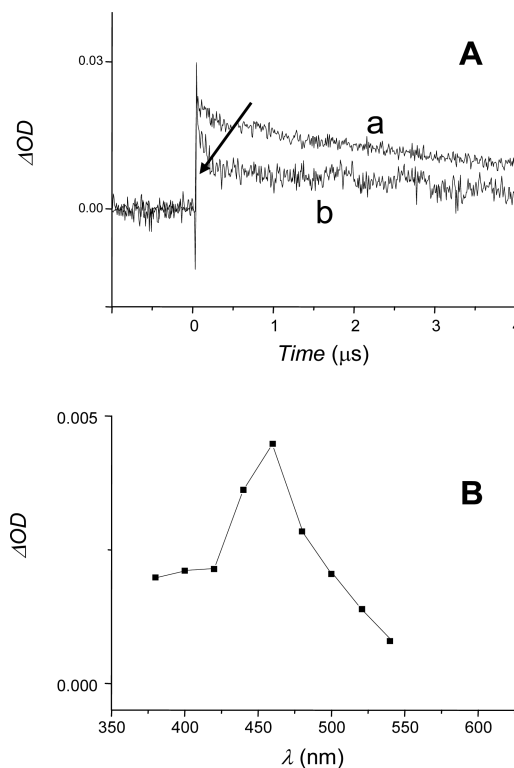
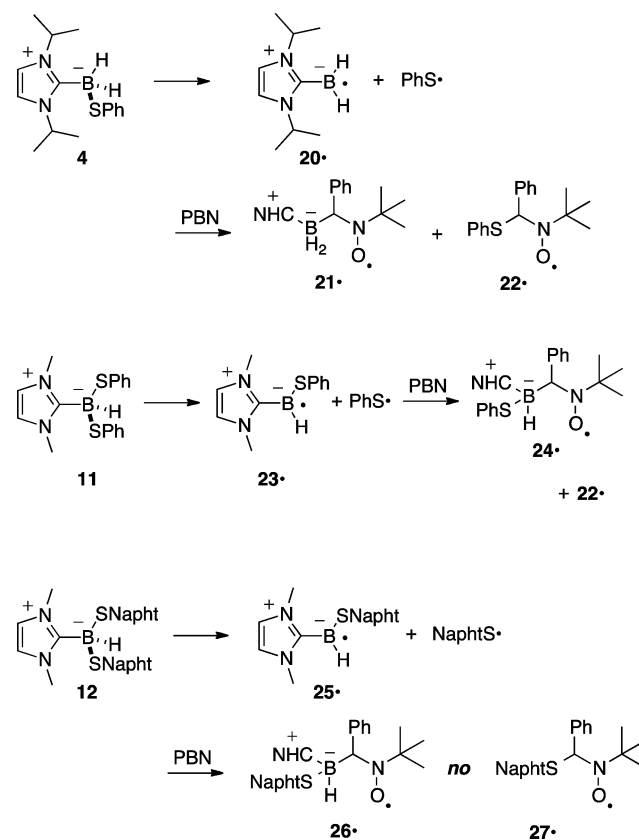


Figure 5. (A) Kinetics at 450 nm after laser excitation at 355 nm of 7 (a) under nitrogen and (b) under air and (B) spectrum recorded for $t = 3 \mu\text{s}$ under air (OD = optical density).

which has an absorbance at 450 nm and reacts only very slowly with oxygen.³¹ Under nitrogen, the NHC–boryl radical lives much longer. Its decay thus cannot be separated from that of the thiyl radical since both absorb at 450 nm.

The rising time for all transient species under laser excitation is less than 30 ns (within the resolution time of our LFP setup), which means that the dissociation rate constant for the B–S bond is very high ($k_{\text{diss}} > 3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$). This also means that the cleavage of the B–S bond in the excited state is very efficient. Overall, the spin trapping and LFP experiments agree nicely.

Molecular Orbital Calculations. To better understand the photochemical behavior, the B–S cleavage was investigated by using molecular orbitals calculations. The calculations of both HOMO and LUMO of **11** were performed first at the UB3LYP/6-31G* level (Figure 6). The HOMO exhibits a σ

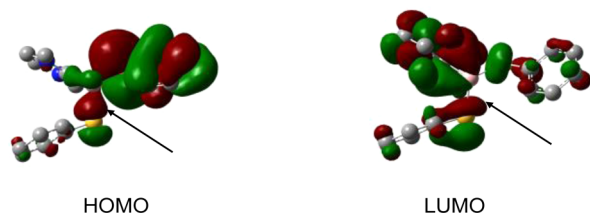


Figure 6. HOMO and LUMO for **11** at UB3LYP/6-31G* level; the σ and σ^* characters are indicated by arrows.

character, whereas the LUMO clearly shows a σ^* character for the B–S bond. Therefore, excitation of the NHC–boryl sulfide populates an antibonding orbital and can lead to bond cleavage.

A long-range correlated functional (CAM-B3LYP³²) was used to calculate the excited triplet state of NHC–boryl monosulfide **4**, and the results were compared with those obtained with the B3LYP functional. The transition state (TS) for the B–S cleavage in **4** from its lowest excited triplet state was located using the QST2 approach (synchronous transit-guided quasi-Newton (STQN) method) at both UB3LYP/6-31G* and CAM-B3LYP/6-31G* levels. The B–S bond lengths found in the transition states were 2.2 and 2.26 Å, respectively (Figure 7A).

The potential energy surface for the triplet state cleavage was also calculated for **4** to better understand this cleavage process. To do so, the geometry of the triplet state was fully optimized while constraining the B–S bond lengths with increasing values. The potential energy showed a maximum at about 2.15–2.2 Å (B3LYP) and 2.25 Å (CAM-B3LYP, Figure 7B). These results are in excellent agreement with the QST2 calculations. Similar results were obtained for the 6-31G* and 6-311G* basis sets (Figure 7B). An increasingly important stabilization was observed for increasing B–S bond lengths for both functionals. This is expected for a dissociative character for T_1 . The cleavage is also highly exothermic ($>12 \text{ kcal mol}^{-1}$)

The barrier determined with B3LYP is slightly lower than that found with CAM-B3LYP ($<1 \text{ kcal mol}^{-1}$ vs. $\sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$). This lower barrier with B3LYP is consistent with the difficulty to fully optimize the triplet state of **4** at the UB3LYP/6-31G* level. The minimum optimized structure using the latter functional does not correspond to a single molecule structure but to the two radicals released by the bond cleavage.

However, the barriers for the B–S cleavage for both functionals were similar to or lower than those found for the cleavage of the excited triplet state of the common and

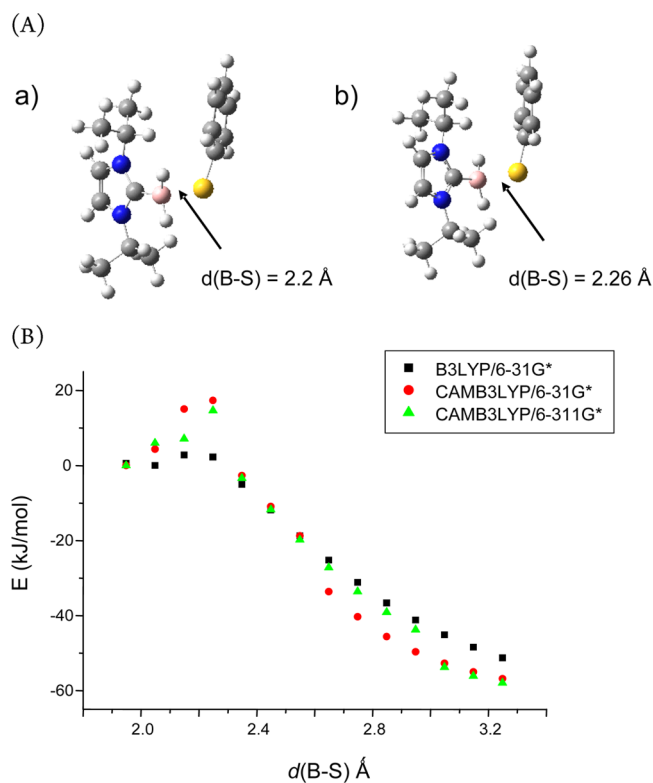


Figure 7. (A) TS structures found for the cleavage of **4** at (a) B3LYP/6-31G* and (b) CAM-B3LYP/6-31G* levels (QST2 approach) and (B) potential energy surfaces for the triplet state of **4** at increasing fixed B–S length at UB3LYP/6-31G* (black squares), CAM-B3LYP/6-31G* (red circles), and CAM-B3LYP/6-311G* (green triangles) level.

extremely efficient type I photoinitiator 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).³³ This is in agreement with an efficient cleavage process for the NHC–boryl sulfides.

These calculations correlate also well with the low calculated BDEs for the B–S bonds in NHC–boryl sulfides (47–60 kcal/mol, Table 1). The BDEs are again in the range of those of other cleavable photopolymerization photoinitiators. For example, the C–C BDE is approximately 55 kcal/mol for 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone.³³

Sensitized B–S Cleavage. The NHC–borosulfide compounds have a significant UV absorption at rather short wavelengths ($\lambda < 330 \text{ nm}$, Table 1). Therefore, it would be interesting to achieve the photolysis by using a less energetic, longer wavelength. Sensitization offers such an opportunity. Monosulfide **4** was again chosen as representative NHC–boryl sulfide. Benzophenone (BP) and 2-isopropylthioxanthene-9-one (ITX) have photochemical properties suitable for the generation of NHC–boryl and thiyl radicals with an irradiation source wavelength above 340 nm.

In a typical photosensitization experiment, a solution of BP (or ITX) and **4** in *tert*-butylbenzene was irradiated at $\lambda > 340 \text{ nm}$ in the presence of PBN, and the formation of nitroxide adduct radicals was followed by ESR spectroscopy. Two nitroxide radical adducts were observed with $a_N = 15.1$, $a_H = 2.2$, and $a_B = 4.6 \text{ G}$ and $a_N = 13.9$ and $a_H = 2.0 \text{ G}$ (Figure 8). These values match the data for NHC–boryl and phenylthiyl radical nitroxide adducts, respectively (see above). A control

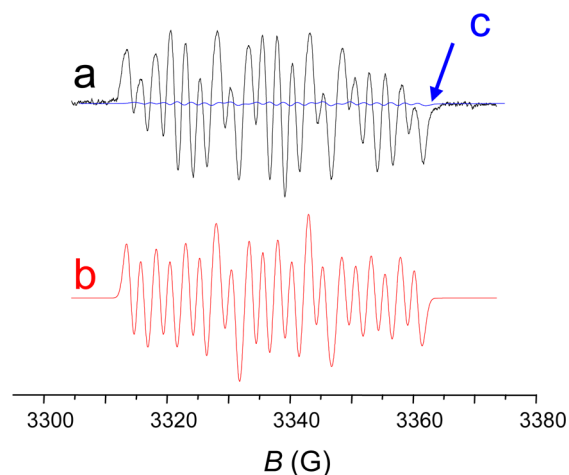


Figure 8. ESR-spin trapping spectra for the irradiation of a BP/4 solution in *tert*-butylbenzene ([BP] = 0.04 M; [4] = 0.02 M; [PBN] = 0.01 M), experimental (a) and simulated (b) spectra; (c) experimental ESR-spin trapping spectrum for the irradiation of a 4 solution in *tert*-butylbenzene ([4] = 0.02 M; [PBN] = 0.01 M).

experiment in the absence of benzophenone showed only a very weak signal (compare curves a and c in Figure 8).

The low production of radicals in the absence of sensitizer shows that the sensitizer absorbs most of the photon energy at the wavelength used. The rate constants for the sensitized processes were determined by laser flash photolysis by following the decay of the signals of ^3ITX and ^3BP . The rate constants for the $^3\text{ITX}/4$ and $^3\text{BP}/4$ interactions in toluene were found to be 10^8 and $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively (Figure 9A). The residual absorption is maximum at about 450 nm and a minor absorption for $\lambda \approx 540 \text{ nm}$ was also observed (Figure 9B).

These LFP results are in agreement with a triplet–triplet type sensitization (eqs 1a and 1b). The residual absorption is in

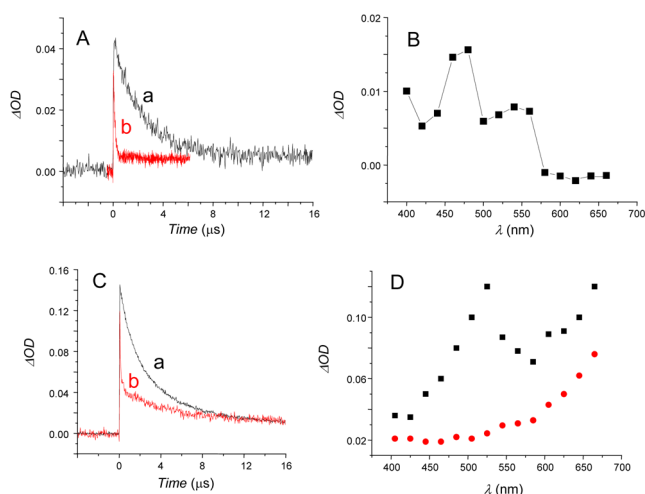
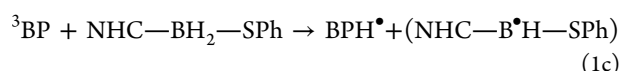
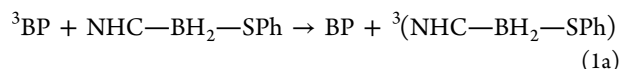
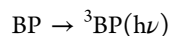
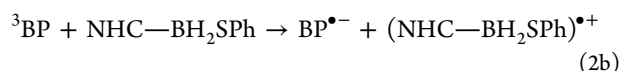
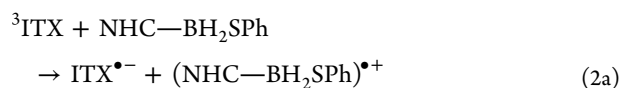


Figure 9. (A) kinetics at 525 nm after laser excitation at 355 nm of (a) benzophenone and (b) benzophenone/4 ([4] = 0.0036 M) under N_2 in toluene, (B) spectrum recorded for $t = 5 \mu\text{s}$ for the excitation of the benzophenone/4 solution in toluene, (C) kinetics at 525 nm after laser excitation at 355 nm of (a) benzophenone and (b) benzophenone/4 ([4] = 0.0036 M) in acetonitrile, and (D) spectrum recorded for $t = 50 \text{ ns}$ (squares) and $2 \mu\text{s}$ (circles) for the laser excitation of the BP/4 solution in acetonitrile.

agreement with the reported spectrum of PhS^\bullet (Figure 9B, see also Figure 5) and is consistent with the ESR data. The minor absorption is ascribed to the ketyl radical of benzophenone, potentially arising from a hydrogen abstraction from the remaining B–H bonds in 4 (eq 1c). The latter reaction is known for NHC– BH_3 complexes, and it is at the root of their behavior as type II co-initiators for free-radical photopolymerizations.⁷



Higher rate constants for the disappearance of the sensitizer triplet states were found in acetonitrile, a polar solvent. The rate for the $^3\text{ITX}/4$ interaction was $1.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and that of the $^3\text{BP}/4$ interaction was $6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figure 9C). In this case, however, the residual absorption for the product of reaction of ^3BP or ^3ITX with 4 peaked for $\lambda > 650 \text{ nm}$ (Figure 9D). This absorption was ascribed to either $\text{BP}^{\bullet-}$ or $\text{ITX}^{\bullet-}$. These radical anions were not observed in the apolar solvent (compare Figure 9, panels B and D). This behavior suggests that a competitive electron transfer pathway exists in polar media (eqs 2).



Electrochemical Properties. To assess the potential of electrochemical activation of the B–S bond and to support the suggested electron transfer of eqs 2a and 2b, we carried out voltammetric measurements in acetonitrile (+ 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$) at a millimetric carbon electrode with NHC–boryl sulfides 1–3 and 11–13.

Reduction. No reduction wave was observed for 1, 3, 11, or 13 indicating that the B–S bond is resistant to cleavage at the electrode, despite its relative weakness. This is in contrast to the behavior of NHC– BH_2I complexes, which accept one electron to give the corresponding boryl radicals NHC–BH_2^\bullet (peak potential close to -2.5 V vs. SCE at low scan rate).¹⁸

However, a one-electron irreversible wave peaking at -2.52 V vs. SCE ($\nu = 0.2 \text{ V/s}$) was observed for compounds bearing *S*-naphthyl substituents, such as NHC–boryl monosulfide 2 (Figure 10a). NHC–boryl bis-sulfide 12 showed two closely located irreversible reduction waves peaking at -2.43 and -2.53 V vs. SCE (Figure 10b). The latter is a one-electron wave identical to the reduction wave of 2, while the former is a two-electron wave, leading to the formation of 2 through the cleavage of one B–S bond. The reduction of 2 delivers NHC–BH_2^\bullet and naphthyl thiolate (naphthS^-). The B–S bond cleavage was confirmed by the observation of the oxidation wave of naphthS^- when the potential was scanned at positive values after reduction. The latter wave was identified by comparison with an authentic sample (obtained from the deprotonation of 2-naphthalenethiol).

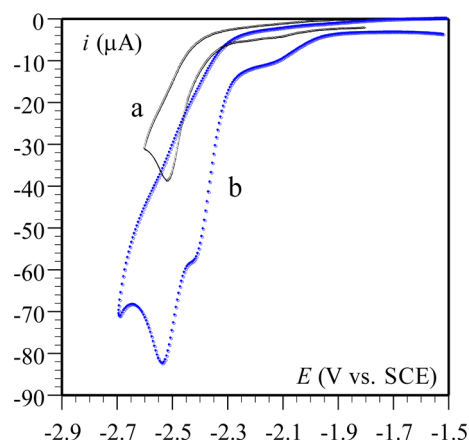
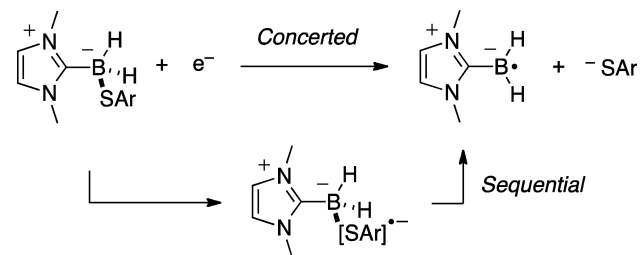


Figure 10. Cyclic voltammetry of NHC–boryl sulfides (1 mM in acetonitrile + 0.1 M *n*-Bu₄NBF₄, ν = 0.1 V/s) at a glassy carbon electrode (3 mm diameter): (a, black) **2**. (b, blue) **12**.

To explain these observations we considered the two possible mechanisms for the reductive cleavage of a bond involving a heavy atom.^{34,35}

First, a two-step mechanism may be followed (Scheme 2, bottom). In this case, the electron is first transferred to a low-

Scheme 2. Concerted (top) and Sequential (bottom) Pathways for the One Electron Reductive Cleavage of NHC–Boryl Sulfides



lying orbital (e.g., a π^* orbital in an aromatic compound), before being transferred into the σ^* orbital of the bond being broken. In the cases of **1**, **3**, **11**, and **13**, no such accommodating π^* orbital exists because the orbital located on the phenyl substituent is too high in energy, thus preventing this reduction pathway.

A second possibility is a concerted reaction (Scheme 2, top), in which electron transfer and bond breaking occur in the same elementary step through one single transition state. Such a mechanism is favored by low bond dissociation energy, since the major contribution to the activation barrier derives from the bond cleavage. More precisely, it has been established that the activation–driving force relationship for the reaction $R-X + e^- \rightarrow R^\bullet + X^-$ may be expressed by eq 3 where D_{RX} is the homolytic dissociation energy of the $R-X$ bond and λ_0 the solvent reorganization energy.³⁴

$$\Delta G^\ddagger = \frac{D_{RX} + \lambda_0}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{D_{RX} + \lambda_0} \right)^2 \quad (3)$$

The standard free energy of the reaction leading to complete dissociation (E , electrode potential; $E_{RX/R^\bullet + X^-}^\circ$, standard potential of the $R-X/R^\bullet + X^-$ couple) is given by eq 4,

where ΔS° is the bond dissociation entropy (usually small) and E_{X^\bullet/X^-}° the standard potential of the X^\bullet/X^- redox couple.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= F(E - E_{RX/R^\bullet + X^-}^\circ) \\ &= F(E + D_{RX} - T\Delta S^\circ - E_{X^\bullet/X^-}^\circ) \end{aligned} \quad (4)$$

From eqs 3 and 4, it appears that the free energy barrier ΔG^\ddagger for the reaction depends on D_{RX} but also on the standard redox potential of the leaving group E_{X^\bullet/X^-}° , involving in our case the redox couple ArS^\bullet/ArS^- (Ar = phenyl with **1** and **11**, Ar = *p*-methoxyphenyl with **3** and **13**, Ar = 2-naphthyl with **2** and **12**). If the homolytic bond dissociation energy is small but E_{X^\bullet/X^-}° is not positive enough, then the activation energy becomes large due to unfavorable thermodynamics (ΔG° being not very negative) and the reaction is severely slowed. This is what likely happens with NHC–boryl sulfides **1**, **3**, **11**, and **13**.

The reaction becomes even more unfavorable with **2**, since in this case the leaving group is a naphthyl thiolate, whose E_{X^\bullet/X^-}° is even less positive than those of **1**, **3**, **11**, and **13**. However, an irreversible one-electron wave was observed for **2**. This wave is thin (midpeak width close to ca. 70 mV), which is characteristic of an E + C sequential process, where the electron transfer step (E) is followed by a fast, irreversible chemical reaction (C).³⁵ With this compound, the naphthyl substituent has its π^* orbital partially delocalized onto the sulfur through its nonbonding electron pair and can accommodate the extra electron before the bond is broken better than a phenyl group. With **12**, the naphthyl substituents also provide accessible orbitals for the reduction process to occur. In this case, one of the B–S bonds is cleaved on the first cathodic wave, leading to **2**, which goes on to be reduced on the second, more negative wave.

Overall, the NHC–boryl sulfides are difficult to reduce at an electrode, necessitating highly aromatic thiolate leaving groups and very negative potentials.

Oxidation. Compounds **2**, **4**, **12**, and **13** give rise to a moderately positive peak-shaped oxidation wave (+1.01 V vs. SCE at 0.5 V·s^{−1} for **4**, +0.91 V vs. SCE at 0.1 V·s^{−1} for both **2** and **12**, and +0.77 V vs. SCE at 0.5 V·s^{−1} for **13**, Figure 11). The reduction waves of naphthyl disulfide in the case of **2** and **12** and *p*-methoxyphenyl disulfide in the case of **13** were identified after scanning the potential at negative values after oxidation. This was obtained by comparison with the reduction voltammograms of authentic samples of the disulfides.

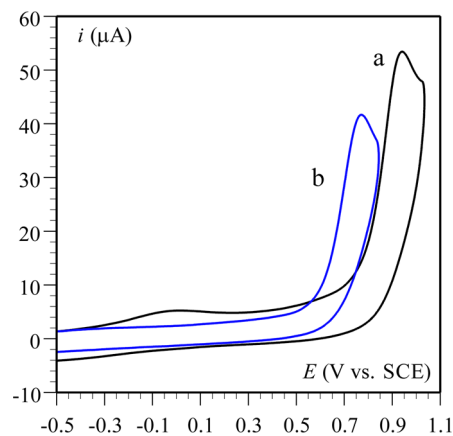


Figure 11. Cyclic voltammetry of NHC–boryl sulfides (1 mM in acetonitrile + 0.1 M *n*-Bu₄NBF₄, ν = 0.5 V/s) at a glassy carbon electrode (3 mm diameter): (a, black) **12**; (b, blue) **13**.

The previous observations show that the oxidation waves corresponds to the oxidative cleavage of the B–S bonds. The resulting radical cation likely fragments to the NHC–borenium³⁶ and sulfur centered radical since the presence of the disulfides in the electrochemical vessel can only be explained by the dimerization of the thiyl radicals.

The values obtained for the oxidation potentials are compatible to the photo-oxidation observed previously. By using a reduction potential of –1.79 V for BP and a triplet state energy of 2.98 eV for BP, one can estimate a reduction potential of 1.19 V for ³BP, largely positive as compared with the experimental oxidation peaks.

Application to Free Radical Photopolymerizations.

We have previously shown that photogenerated NHC–boryl radicals initiate free-radical polymerizations of acrylates in the presence of oxygen.⁸ We thus decided to investigate the possibility of applying the new photogeneration of NHC–boryl radicals to direct and sensitized photopolymerizations. In the former case, NHC–boryl sulfides would be type I photo-initiators.

All the borane-based co-initiators that we have introduced thus far rely on a hydrogen atom transfer from the corresponding NHC–boranes directly to an excited state of benzophenone in type II photoinitiations^{7,9} or to radicals derived from known type I systems.⁶ However, directly cleavable structures generating NHC–boryl radicals remained unknown. Thus, having a family of NHC–borane-based initiating systems for standard and sensitized type I photopolymerizations would fill the remaining gaps in the NHC–boryl radical initiated photopolymerization of acrylates.

Type I systems are attractive because they do not suffer from competitive quenching of the excited state of the photoinitiator by the monomer. This quenching can prevent an efficient hydrogen abstraction reaction from the co-initiators. Besides, type II systems can be associated with low yields in radicals because of deleterious back electron or hydrogen transfer reactions between the hydrogen donor (co-initiator) and the photoinitiator.³³

We selected trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) as our benchmark monomer for testing the NHC–boryl sulfides. Its photopolymerization is monitored by the disappearance of the IR signal associated with the C=C double bond. TMPTA is a trifunctional acrylate, so it leads to cross-linking. The polymerization curves have a typical exponential shape. They flatten at higher conversion because the geometrical constraints associated with the cross-linking and the change of the reaction medium physical aspect from solution to hard and glassy prevents the full consumption of the alkenes (Figure 12).

Type I Photopolymerization. In a typical polymerization, irradiation of TMPTA with a UV lamp in the presence of NHC–boryl bis-sulfide **11** led to rapid polymerization (Figure 12, curve a), whereas no polymerization was observed in absence of **11** (Figure 12, curve b). The final conversions reached and polymerization rates of all the investigated compounds are gathered in Table 3 (Figure S4, Supporting Information).

The polymerization photoinitiation has three stages that contribute to the polymerization rate: (i) the light absorption properties of the various molecules present; (ii) the quantum yield of the B–S bond cleavage; (iii) the addition rate of the generated radicals (NHC–boryls and thiyls) onto acrylates. The interplay among these parameters accounts for the

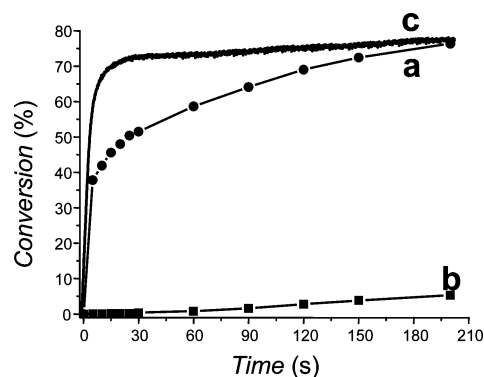


Figure 12. Photopolymerization profiles of TMPTA upon Xe–Hg lamp irradiation ($\lambda > 300$ nm) in laminate (a) in the presence of **11** (2% w/w), (b) in the absence of **11**, and (c) in the presence of 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) (2% w/w).

Table 3. Polymerization Rates (R_p) and Final Conversion for the Polymerization of TMPTA upon Xe–Hg Lamp Exposure (NHCBS Photoinitiator 2% w/w)^a

entry	NHCBS (mono)	$R_p/[M]_0 \times 100$ (s ⁻¹)	conv. (%)	entry	NHCBS (di)	$R_p/[M]_0 \times 100$ (s ⁻¹)	conv. (%)
1	2	14.7	76	10	11	7	77
2	3	20.5	69	11	12	9.2	69
3	4	13.5	72	12	13	13	71
4	5	8.6	73	13	14	6.5	72
5	6	17.1	68	14	15	6.3	69
6	7	9	68	15	16	7.8	64
7	8	14.6	74	16	17	3.4	64
8	9	13.4	73	17	18	18.4	71
9	10	13.7	71	18	19	9	63

^a $[M]_0$ is the initial monomer concentration.

variations observed, but it is difficult to deconvolute the effects to have a predictive structure/activity relationship.

DMPA absorbs more energy (I_{abs}) than NHC–boryl sulfides. For example, DMPA has a 12-fold calculated I_{abs} relative to **11** for the selected Xe–Hg lamp.³⁷ Because the polymerization rate R_p is proportional to the square root of $I_{abs}\Phi_I$ (where Φ_I is the initiation quantum yield), the polymerization is more rapid with DMPA (Figure 12).

Sensitized Type I Photopolymerization. The NHC–boryl sulfides absorb light only weakly above 330 nm; a rather energetic photon is used in this polymerization. We have shown that the B–S bond cleavage can be achieved with higher wavelength light in low polarity media by using a sensitizer (eqs 1a and 1b). Thus, we examined whether the sensitizer would help initiate the photopolymerization at a longer wavelength.

We devised a series of experiments in which an aromatic ketone (2-isopropylthioxanthone, ITX) was selected as sensitizer. This compound exhibits excellent light absorption properties ($\lambda_{max} \approx 375$ nm with an extinction coefficient well above 5000 M⁻¹ cm⁻¹), and the TMPTA acrylate matrix is a relatively low polarity medium. It should be compatible with the sensitized formation of the radicals but not with the electron transfer (see above). All photopolymerizations were carried out in a vessel open to air.

For $\lambda > 340$ nm, NHC–boryl monosulfide **4** alone does not lead to polymerization (Figure 13, curve a), while ITX alone is not very efficient (Figure 13, curve b). The ITX/**4** system,

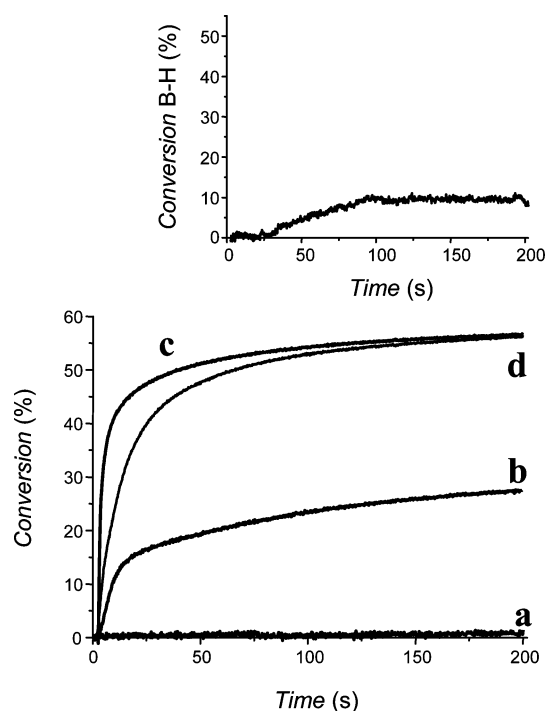


Figure 13. Photopolymerization profiles of TMPTA upon a Xe–Hg lamp irradiation ($\lambda > 340$ nm) under air for different photoinitiating systems: (a) **4** (2% w/w); (b) 2-isopropylthioxanthone (1% w/w); (c) 2-isopropylthioxanthone/**4** (1%/2% w/w); (d) 2-isopropylthioxanthone/**11** (1%/2% w/w). Inset, B–H conversion in profile c.

however, leads to an efficient polymerization process (Figure 13, curve c). ITX/NHC–boryl disulfide **11** also led to a smooth polymerization (Figure 13, curve d).

That **4** alone is not an efficient photoinitiator is a direct consequence of its lack of absorption in the spectral range considered. The excited ITX does abstract a hydrogen atom from NHC–boranes, and the NHC–boryl sulfides have one or two hydrogen atoms. The abstraction of any of these atoms might lead to the polymerization of TMPTA through a type II mechanism. We do not think this happens here for the following reasons: (i) The rate of the sensitized B–S bond cleavage (see above) is 10–60 times faster than that of the hydrogen atom transfer from the B–H bond in NHC–boranes to the excited state of the sensitizer.⁹ So it is unlikely that the polymerization would follow the slower hydrogen abstraction path. (ii) The LFP spectrum of the laser excitation of the benzophenone/**4** solution in acetonitrile shows an absorption at 450 nm that is not quenched by dioxygen. This indicates the presence of thiyl radicals rather than the NHC–boryl radicals that would arise from H abstraction. Caution must be exercised because the latter would be NHC–B(•)(H)SAr, which could not be characterized by LFP. However, the presence of thiyl radicals can only be explained by the dissociative mechanism. (iii) The ESR spin trapping experiments also show the presence of thiyl radicals (see above). (iv) Consumption of the B–H bond during the polymerization is very low (<10%; inset in Figure 13). On the contrary, the B–H bond disappearance closely followed the conversion in the regular type II polymerization we have carried out (benzophenone/NHC–BH₃ initiating system). In addition, it is also likely that at least some B–H conversion in the inset should be ascribed to the H transfer to the polarly matched thiyl radicals formed during the

reaction,^{3,6} thus making the B–H cleavage via a type II transfer even less likely.

Furthermore, thiyl radicals can start the polymerization of acrylates; however, the efficiency is low because thiyl radicals are electrophilic and polarly mismatched with the electron-poor acrylates. Therefore, their addition rate to acrylate monomers is relatively low.³³ Finally, all the sensitized photopolymerizations proceed under air, which shows that the NHC–boryl sulfides retain the properties of the NHC–boranes⁸ also for type I mechanisms.

CONCLUSIONS

The B–S bond in NHC–boryl mono- or bis-sulfides can be cleaved homolytically to NHC–boryl or NHC–thioboryl radicals and thiyl radicals by using light. UV irradiation at about 300 nm leads to direct cleavage of the bond, while use of a sensitizer leads to bond cleavage at a longer wavelength. In contrast, the electrochemical reductive cleavage of the B–S bond is difficult, and photocleavage is the method of choice for generating the boryl radicals in this class of molecules.

The easy photolytic cleavage of the B–S bond makes the NHC–boryl sulfides good type I photopolymerization initiators for the polymerization of acrylates under air. NHC–boranes can thus promote both type I and type II photopolymerizations, as well as act as additives to improve the polymerization efficiency.

Further work will seek to design more efficient light-absorbing and visible-light photoinitiators, as well as to extend the applications of NHC–boryl sulfides to synthetic organic chemistry.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Materials and methods, UV and ESR-spin trapping spectra, photolysis, polymerization profiles, and Z-matrices. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

robert@univ-paris-diderot.fr
emmanuel.lacote@univ-lyon1.fr
jacques.lalevee@uha.fr

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French Agence Nationale de Recherche (Grant ANR-11-BS07-008, NHCX), UHA, ENSCMu, CPE Lyon, Université de Lyon, Université Paris Diderot, the Institut Universitaire de France (IUF), the US National Science Foundation, and CNRS. E.L. thanks Actelion and ENSCMu for the Actelion award.

REFERENCES

- (1) Curran, D. P.; Solovyev, A.; Makhlof Brahmi, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Lacôte, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- (2) Ueng, S.-H.; Makhlof Brahmi, M.; Derat, E.; Fensterbank, L.; Lacôte, E.; Malacria, M.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10082–10083.
- (3) Pan, X.; Lacôte, E.; Lalevée, J.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5669–5674.

- (4) Chu, Q. L.; Makhlof Brahmi, M.; Solovyev, A.; Ueng, S.-H.; Curran, D.; Malacria, M.; Fensterbank, L.; Lacôte, E. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 12937–12940.
- (5) (a) Lindsay, D. M.; McArthur, D. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2474–2476. (b) Horn, M.; Mayr, H.; Lacôte, E.; Merling, E.; Deaner, J.; Wells, S.; McFadden, T.; Curran, D. P. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 82–85.
- (6) Lalevée, J.; Telitel, S.; Tehfe, M. A.; Fouassier, J. P.; Curran, D. P.; Lacôte, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5958–5961.
- (7) Tehfe, M. A.; Makhlof Brahmi, M.; Fouassier, J. P.; Curran, D. P.; Malacria, M.; Fensterbank, L.; Lacôte, E.; Lalevée, J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2261–2267.
- (8) Tehfe, M. A.; Monot, J.; Makhlof Brahmi, M.; Bonin-Dubarle, H.; Curran, D. P.; Malacria, M.; Fensterbank, L.; Lacôte, E.; Lalevée, J.; Fouassier, J. P. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 625–631.
- (9) Tehfe, M. A.; Monot, J.; Malacria, M.; Fensterbank, L.; Fouassier, J. P.; Curran, D. P.; Lacôte, E.; Lalevée, J. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 92–95.
- (10) Telitel, S.; Schweizer, S.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Tschamber, T.; Blanchard, N.; Fouassier, J. P.; Lelli, M.; Lacôte, E.; Lalevée, J. *Macromolecules* **2012**, *46*, 43–48.
- (11) Kyne, S. H.; Aitken, H. M.; Schiesser, C. H.; Lacôte, E.; Malacria, M.; Ollivier, C.; Fensterbank, L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3331–3337.
- (12) Pan, X.; Vallet, A.-L.; Schweizer, S.; Dahbi, K.; Delpech, B.; Blanchard, N.; Graff, B.; Geib, S. J.; Curran, D. P.; Lalevée, J.; Lacôte, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10484–10491.
- (13) Ueng, S.-H.; Solovyev, A.; Yuan, X. T.; Geib, S. J.; Fensterbank, L.; Lacôte, E.; Malacria, M.; Newcomb, M.; Walton, J. C.; Curran, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11256–11262.
- (14) Walton, J. C.; Makhlof Brahmi, M.; Monot, J.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Curran, D. P.; Lacôte, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10312–10321.
- (15) Wang, Y.; Quillian, B.; Wei, P.; Wannere, C. S.; Xie, Y.; King, R. B.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R.; Robinson, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12412–12413.
- (16) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D.; Hammond, K.; Mies, J.; Radacki, K.; Vargas, A. *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- (17) Braunschweig, H.; Chiu, C.-W.; Radacki, K.; Kupfer, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- (18) Monot, J.; Solovyev, A.; Bonin-Dubarle, H.; Derat, E.; Curran, D. P.; Robert, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Lacôte, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9166–9169.
- (19) Matsumoto, T.; Gabbai, F. P. *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- (20) McArthur, D.; Butts, C. P.; Lindsay, D. M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6650–6652.
- (21) Farrell, J. M.; Hatnean, J. A.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731.
- (22) Monot, J.; Makhlof Brahmi, M.; Ueng, S.-H.; Robert, C.; Desage-El Murr, M.; Curran, D. P.; Malacria, M.; Fensterbank, L.; Lacôte, E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4914–4917.
- (23) Bissinger, P.; Braunschweig, H.; Kraft, K.; Kupfer, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4704–4707.
- (24) Curran, D. P.; Boussoumière, A.; Geib, S. J.; Lacôte, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1602–1605.
- (25) Braunschweig, H.; Dewhurst, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583.
- (26) Kleeberg, C.; Crawford, A. G.; Batsanov, A. S.; Hodgkinson, P.; Apperley, D. C.; Cheung, M. S.; Lin, Z.; Marder, T. B. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 785–789.
- (27) Braunschweig, H.; Damme, A.; Dewhurst, R. D.; Kramer, T.; Kupfer, T.; Radacki, K.; Siedler, E.; Trumpp, A.; Wagner, K.; Werner, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8702–8707.
- (28) Lee, K.-s.; Zhugralin, A. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12766–12766.
- (29) Ito, O.; Matsuda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1745–1749.
- (30) (a) Baban, J. A.; Marti, V. P. J.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1723–1733. (b) Baban, J. A.; Marti, V. P. J.; Roberts, B. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1607–1611.
- (31) Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Roz, M. E.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 311–319.
- (32) Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- (33) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- (34) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 40–56.
- (35) Houmam, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2180–2237.
- (36) De Vries, T. S.; Prokofjevs, A.; Vedejs, E. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.
- (37) Lalevée, J.; El-Roz, M.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8527–8530.

CHAPITRE IV : SYSTEMES AMORCEURS GENERANT DES RADICAUX BORYLES SOUS LUMIÈRE VISIBLE

1- INTRODUCTION

Les sources d'irradiation dans le visible sont de plus en plus utilisées [22,41] car elles sont très avantageuses ; moins chers, moins nocives, moins énergivores et le rayonnement pénètre plus en profondeur dans le cas des échantillons épais [42]. L'utilisation de conditions douces d'irradiation (lampe halogène, LED, diode laser...) en photopolymérisation reste un grand challenge. **Dans ce dernier chapitre, les radicaux boryles seront formés sous lumière visible en utilisant une lampe halogène ($I = 8 \text{ mW.cm}^{-2}$ et $\lambda > 400 \text{ nm}$) ou une diode laser (100 mW.cm^{-2} , avec $\lambda = 457 \text{ nm}$).**

La majorité des organoboranes développés précédemment n'absorbaient qu'à des longueurs d'ondes inférieures à 340 nm (voir **Partie I, Chapitre III**). Une solution est de transférer l'énergie lumineuse à l'aide d'un composé qui jouera le rôle de photosensibilisateur. Ce dernier absorbera aux longueurs d'ondes d'émission de la lampe ou de la diode utilisée. Généralement, on utilise des colorants qui possèdent de bonnes propriétés d'absorption dans le visible (de 400 à 800 nm).

Deux types de systèmes photoamorceurs vont être étudiés :

- Colorant/disulfure (**PhS-SPh**)/organoborane.
- Colorant/sel de sulfonium (**Ph₃S⁺PF₆⁻**)/organoborane.

Le système colorant/organoborane B-S (**NHC-B-S**) a également été étudié mais les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit car la réactivité est analogue au système trois composants (colorant/disulfure/organoborane).

2- SYSTÈME PHOTOAMORCEUR COLORANT / DISULFURE / ORGANOBORANE

Les composés étudiés sont présentés dans le **Schéma I-11**. L'acridine orange (**AO**), le rose Bengale, l'érythrosine B et le disulfure (**PhS-SPh**) proviennent de chez Aldrich. L'éosine Y

vient de chez Janssen Chemica. Le triphénylsulfonium hexafluorophosphate ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$) et l'organoborane ont été synthétisé par les collaborateurs (**Partie I, Chapitre III**).

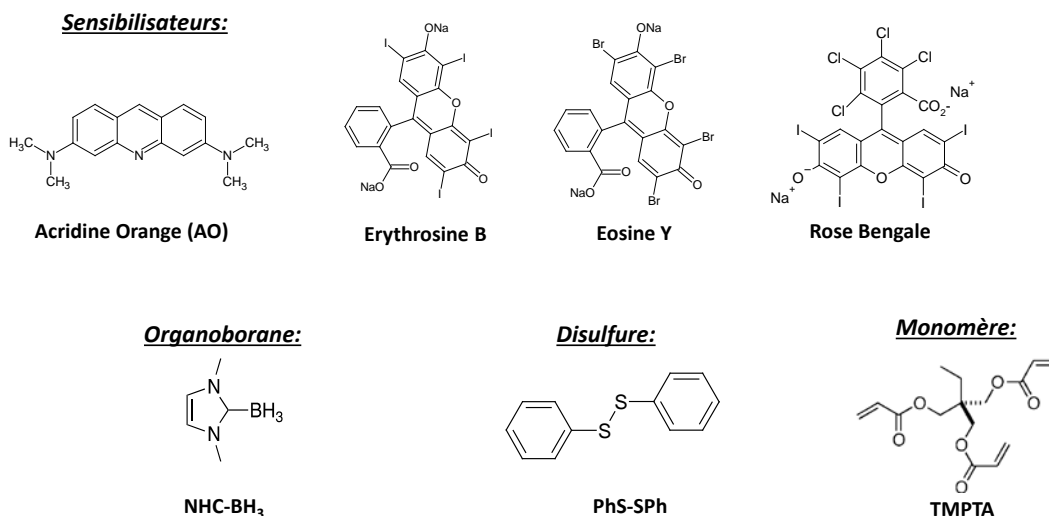


Schéma I-11 : Composés étudiés.

Nous avons étudié toute une série de colorants et parmi eux nous avons retenu ceux qui présentaient la meilleure réactivité en présence d'organoboranes : l'acridine orange (**AO**), l'érythrosine B, l'éosine Y et le rose Bengale. Ces trois derniers colorants sont de la famille des xanthéniques largement utilisés dans les réactions de photopolymérisation sous lumière visible. En revanche, l'acridine orange a été très peu utilisée et de plus se révèle d'une efficacité supérieure aux autres colorants. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous présenterons uniquement les résultats expérimentaux obtenus avec l'**AO**. La **Figure I-13** représente les propriétés d'absorption de l'**AO**, ce composé absorbe jusqu'à 525 nm avec un maximum à 425 nm.

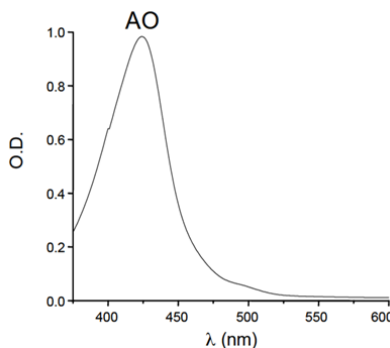


Figure I-13 : Spectre d'absorption de l'**AO** dans l'acétonitrile.

a) Photopolymérisation amorcée par le système colorant / disulfure / organoborane

La **Figure I-14** regroupe les résultats obtenus pour différents systèmes amorceurs utilisés pour la polymérisation du TMPTA sous lumière visible (lampe halogène).

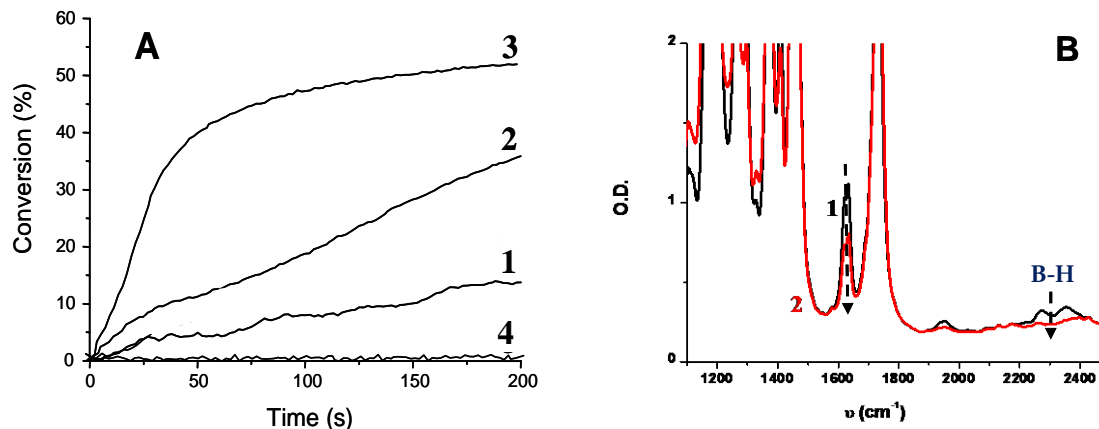


Figure I-14 : A) Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA en présence de différents systèmes amorceurs : 1) **AO** (0,05% w/w), 2) **AO/PhS-SPh** (0,05%/2% w/w), 3) **AO/PhS-SPh/NHC-BH₃** (0,05%/2%/2% w/w), 4) **PhS-SPh/NHC-BH₃** (2%/2% w/w), en laminé ; B) Spectre IR du système **AO/PhS-SPh/NHC-BH₃** (0,05%/2%/2% w/w); irradié avec une lampe halogène dans le TMPTA, en laminé ; 1) avant polymérisation ; 2) après polymérisation.

Sur la **Figure I-14A**, le système **PhS-SPh/NHC-BH₃** (2%/2% w/w) (courbe 4) ne conduit pas à une polymérisation efficace du TMPTA sous irradiation visible. Ceci est associé à la faible absorption de ces composés aux longueurs d'onde d'émission de la lampe ($\lambda > 400$ nm). À l'inverse, l'**AO** (0,05% w/w) ainsi que le système **AO/PhS-SPh** (0,05%/2% w/w) conduisent à la polymérisation du monomère avec des taux de conversion assez faibles (respectivement 12% et 40% : courbes 1 et 2). De manière très intéressante le système amorceur à trois composants **AO/PhS-SPh/NHC-BH₃** (0,05%/2%/2% w/w) conduit à une très bonne conversion (55%) ainsi qu'à une vitesse de polymérisation élevée (courbe 3). Par ailleurs, dans la **Figure I-14B**, la diminution de la bande d'absorption attribuée à la fonction B-H (entre 2250-2450 cm^{-1}) est observée. Ce qui laisse entrevoir une réaction d'arrachement d'hydrogène et donc la formation de radicaux boryles (voir le mécanisme réactionnel plus loin §4).

Dans ce qui suit, une photolyse du système amorceur dans le visible a été réalisée afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels.

b) Photolyse

Une photolyse de la molécule d'acridine orange et du diphenyldisulfure (PhS-SPh) dans l'acétonitrile a été effectuée (**Figure I-15**). La solution a été irradiée avec une lampe halogène (lumière visible ; $\lambda_{\text{max}} \approx 500 \text{ nm}$).

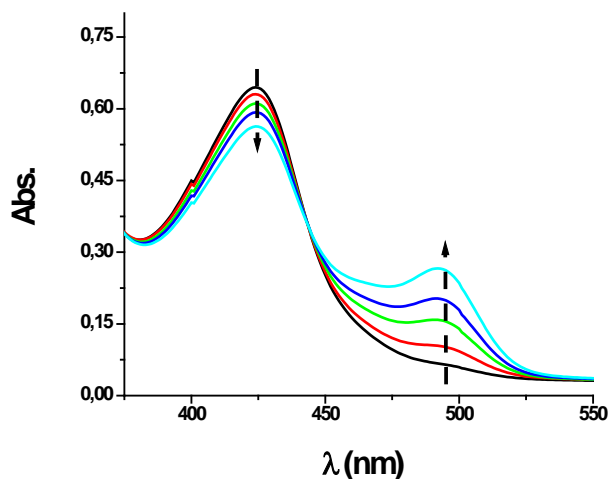


Figure I-15 : Photolyse dans l'acétonitrile du système **AO**/PhS-SPh; irradié 70 secondes avec une lampe halogène.

En irradiant la solution **AO**/PhS-SPh, le pic d'absorption de l'**AO** ($\lambda = 420 \text{ nm}$) diminue fortement et un nouveau pic apparaît à 490 nm (**Figure I-15**). La présence d'un point isobestique à $\lambda = 445 \text{ nm}$ démontre la formation quantitative d'une nouvelle espèce. Le comportement de cette photolyse est similaire à celui décrit dans la littérature pour le système **AO**/sel d'iodonium sous lumière visible. Le pic à 490 nm est caractéristique du radical cation de l'**AO** [43]. Ainsi, la photolyse met en évidence la formation du radical cation (**AO**^{•+}) pour le système **AO**/PhS-SPh (0,05%/2% w/w) après irradiation avec la lampe halogène.

Dans la suite de ce rapport, l'étude RPE va permettre de déterminer le type de radicaux formés lors d'une irradiation visible.

c) Étude par RPE spin-trapping

La **Figure I-16** reporte l'étude RPE des deux systèmes photoamorceurs **AO**/PhS-SPh et **AO**/PhS-SPh/organoborane lors d'une irradiation sous lumière visible. La RPE est en effet

reconnue comme une technique unique pour la mise en évidence des radicaux formés sous irradiation.

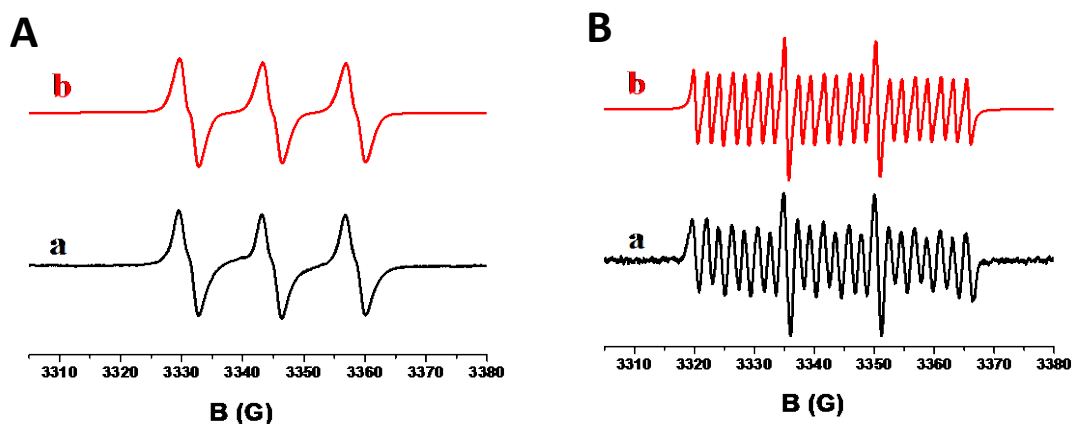


Figure I-16 : Spectres RPE spin-trapping obtenus lors de l’irradiation des solutions suivantes : **A)** AO/PhS-SPh/PBN; **B)** AO/PhS-SPh/NHC-BH₃/PBN dans le *tert*-butylbenzène (lampe halogène) ; a) spectre expérimental ; b) spectre simulé ; (PBN : agent de capture).

Lors de l’irradiation du système AO/PhS-SPh avec PBN dans le *tert*-butylbenzène, il y a formation de radicaux **PhS[•]** (**Figure I-16A**). Les valeurs de couplages hyperfins a_N et a_H sont respectivement de 13,9 G et 1,8 G. En ajoutant du borane NHC-BH₃ à ce mélange, uniquement les radicaux boryles **NHC-BH₂[•]** sont formés (**Figure I-16B**), ceci démontre qu’un arrachement d’hydrogène a lieu sur les organoboranes. Les valeurs de couplages hyperfins a_N , a_H et a_B sont respectivement de 15,2 G ; 2,3 G et 4,3 G. Ces valeurs sont en total accord avec celles présentées dans la littérature pour la formation des radicaux thiophényles et boryles [39,44].

En résumé, nous avons pu montrer à l’aide de la RPE qu’il était possible de générer des radicaux boryles ou thiophényles à l’aide d’un rayonnement autour de 500 nm (visible), respectivement pour des systèmes à trois et deux composants.

En outre, une réaction d’arrachement d’hydrogène a été mise en évidence au travers de la spectroscopie infrarouge. La photolyse a également montré une réaction de transfert d’électron liée à la formation du radical cation **AO^{•+}** issu de l’acridine orange.

Avant de proposer un mécanisme réactionnel, il nous a paru opportun de remplacer le disulfure par un autre composé : le sel de sulfonium.

3- SYSTÈME PHOTOAMORCEUR COLORANT / SEL DE SULFONIUM / ORGANOBORANE

Le but est de trouver d'autres espèces capables d'arracher un hydrogène sur la molécule d'organoborane pour permettre la formation de boryles réactifs.

a) Cinétiques de photopolymérisation

Le système colorant, sel de sulfonium ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$) et organoborane est utilisé pour amorcer la polymérisation par voie radicalaire. Différentes combinaisons seront utilisées pour réaliser la polymérisation du TMPTA sous lumière visible (**Figure I-17**). Le sel de sulfonium a été synthétisé par les collaborateurs.

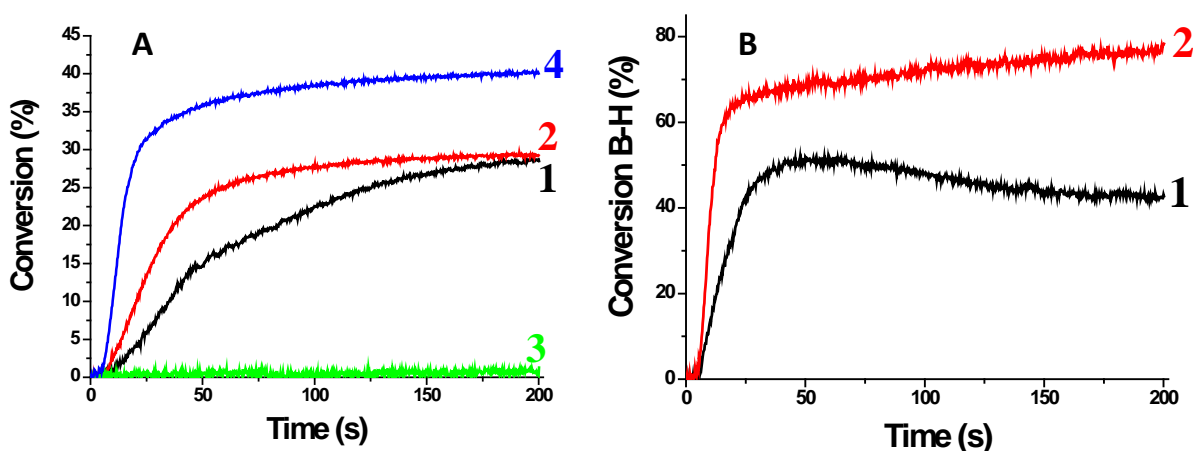


Figure I-17 : A) Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA pour différents systèmes amorceurs : 1) **AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ (0,05%/0,5% w/w), 2) **AO**/ NHC-BH_3 (0,05%/2% w/w), 3) $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ / NHC-BH_3 (0,5%/2% w/w), 4) **AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ / NHC-BH_3 (0,05%/0,5%/2% w/w), B) Cinétiques de conversion de la fonction B-H pour différents systèmes amorceurs : 1) **AO**/ NHC-BH_3 (0,05%/2% w/w), 2) **AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ / NHC-BH_3 (0,05%/0,5%/2% w/w), en laminé, irradié avec une diode laser $\lambda = 457$ nm.

Sur la **Figure I-17A**, le système amorceur composé de $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ / NHC-BH_3 (0,5%/2% w/w) ne permet pas une polymérisation efficace du TMPTA lors de l'irradiation avec une diode laser $\lambda = 457$ nm (courbe 3) (visible). Les systèmes à base d'**AO** (0,05% w/w) et d'**AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ (0,05%/0,5% w/w) conduisent à une polymérisation mais, les taux de conversion finaux ne sont pas élevés (courbes 1 et 2). En effet, pour l'acridine orange seule une conversion de 25% est

observée et en y ajoutant le sel de sulfonium, elle n'atteint que 32%. Par contre, le système **AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ / NHC-BH_3 (0,05%/0,5%/2% w/w) conduit à une meilleure polymérisation avec plus de 40% de conversion après 200 secondes d'irradiation (**Figure I-17A**, courbe 4). Ce système est assez efficace pour amorcer la polymérisation radicalaire du TMPTA sous lumière visible. Un suivi de la conversion de la liaison B-H est représenté sur la **Figure I-17B**. Pour le système trois composants, la consommation de la liaison B-H est plus importante (*e.g.* 50% *vs.* 80% ; courbes 1 et 2) montrant l'intérêt du sel de sulfonium pour améliorer ce processus d'arrachement d'hydrogène. Une étude photolyse de l'**AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ est réalisée par la suite afin de mieux comprendre le mécanisme réactionnel ayant lieu entre ces composés.

b) Photolyse

La photolyse du système **AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$ dans l'acétonitrile est représentée sur la **Figure I-18** en irradiant avec une lampe halogène.

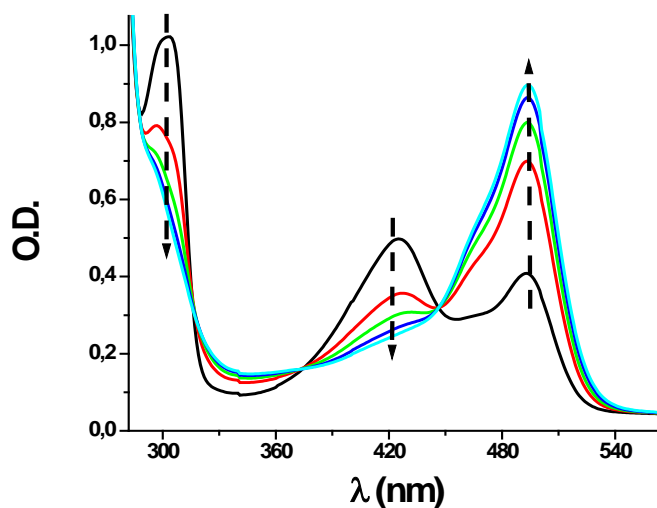


Figure I-18 : Photolyse dans l'acétonitrile du système **AO**/ $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{PF}_6^-$; irradié pendant 40 secondes avec une lampe halogène.

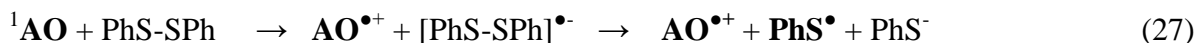
La présence du sel de sulfonium modifie le spectre d'absorption de l'acridine orange, ceci est probablement dû à la formation d'un complexe. À 300 et 420 nm les pics d'absorbance diminuent fortement lors de l'irradiation (**Figure I-18**). Vers 490 nm un pic apparaît, la présence

des points isobestiques montre la formation quantitative d'une autre espèce. Tout comme le disulfure, ceci représente la formation du radical cation de l'acridine orange ($\text{AO}^{\bullet+}$).

4- MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Dans cette partie, de nouveaux systèmes photoamorceurs pour le visible ont été développés à partir de : i) colorant/PhS-SPh/NHC-borane et ii) colorant/sel de sulfonium/NHC-borane. Ces deux systèmes amorceurs ont des comportements assez analogues (*e.g.* de bonnes cinétiques de polymérisation, des photolyses rapides avec la formation du radical cation de l'acridine orange). Dans ce qui suit, un mécanisme réactionnel général est présenté.

Sur la base des expériences de RPE, des cinétiques de photopolymérisation et des photolyses, le mécanisme réactionnel suivant est proposé :



Après irradiation lumineuse l' AO va passer à l'état excité singulet (${}^1\text{AO}$) (26), ce dernier réagit ensuite avec le diphenyldisulfure (ou le sel de sulfonium (28)), par réaction de transfert d'électron de l' AO vers PhS-SPh ; un complexe à transfert de charge [$\text{AO}^{\bullet+} \dots \text{PhS-SPh}^{\bullet-}$] va se former. Le radical anion des disulfures étant dissociatif, il y aura formation des radicaux thiophényles (27) et pour le sel de sulfonium, des radicaux phényles seront formés (28). Ceci est corroboré par les résultats obtenus en RPE et en photolyse. Le PhS^{\bullet} (ou Ph^{\bullet}) va alors arracher un hydrogène à l'organoborane créant ainsi le radical boryle (29). Ce qui est en accord avec la formation unique des radicaux boryles lors de l'irradiation du système à trois composants. Par ailleurs, l'énergie libre (ΔG) de la réaction de transfert d'électron entre l' AO et le PhS-SPh a été calculée à l'aide de l'équation de Rehm-Weller [45], en prenant $E_{\text{ox}}(\text{AO}) = 0,77 \text{ V}$, $E^*(\text{AO}) = 2,52 \text{ eV}$ [46], $E_{\text{réd}}(\text{PhS-SPh}) = -1,6 \text{ V}$ [47]. Le transfert d'électron allant de l' AO^1 vers le disulfure est favorable ($\Delta G \sim -0,15 \text{ eV}$).

Pour l'érythrosine B, l'éosine Y ou le rose Bengale utilisés comme sensibilisateurs, des résultats similaires à ceux obtenus avec l'acridine orange ont été observés. Pour les raisons évoquées précédemment, seuls les résultats sur **AO** ont été principalement présentés. Ces colorants peuvent également étendre l'absorption de la lumière de 400 à 600 nm.

Dans la suite, la photopolymérisation dans l'eau avec un système photoamorceur trois composants sera étudiée. L'utilisation de l'eau dans les matrices polymérisables permettent d'accéder à des systèmes de type « water-borne » dans un concept de chimie plus verte. L'utilisation de conditions douces (lumière visible) renforce cet aspect « eco-friendly ».

5- PHOTOPOLYMÉRISATION DANS L'EAU

Les composés étudiés sont présentés dans le **Schéma I-12**, un organoborane, l'acridine orange et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA) sont trois composés ayant une excellente solubilité dans le mélange eau/HEA. Le PhS-SPh est soluble dans le HEA. Le système est donc entièrement soluble dans l'eau. Le HEA provient de chez Aldrich.

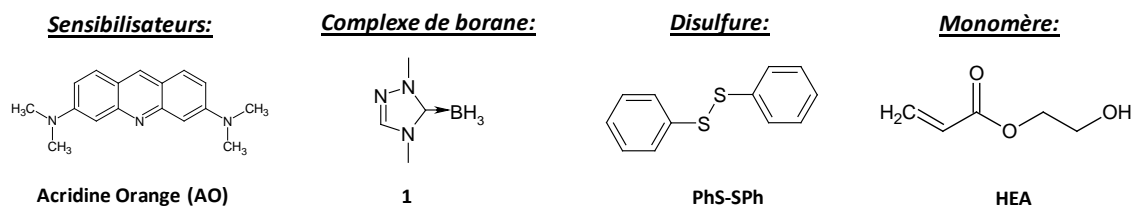


Schéma I-12 : Composés étudiés.

Une solution contenant du monomère et de l'eau (50/50 w/w) est mélangé avec le diphényldisulfure et l'organoborane (2% w/w pour chacun des composants). Le tout est placé sous azote puis, irradié à 457 nm ; on n'observe aucune polymérisation. En ajoutant l'acridine orange dans le milieu réactionnel, une polymérisation est alors obtenue. Le PHEA a été synthétisé après 8 heures d'irradiation lumineuse avec un taux de conversion de 45%.

Le polymère obtenu suite à cette irradiation a ensuite été étudié par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : technique décrite en annexe) (**Figure I-19**). Un indice de dispersité (I_p ou \bar{D}) de 1,53 et un nombre moyen en masse (M_n) de 6 540 g.mol⁻¹ ont été mesurés.

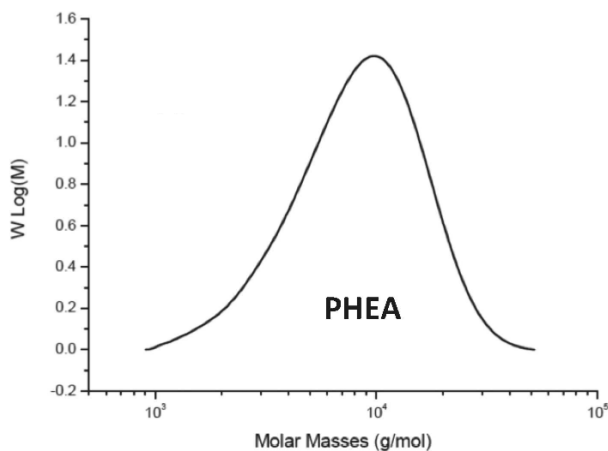


Figure I-19 : Analyse par chromatographie d'exclusion stérique du PHEA.

Sur la base des travaux réalisés dans la **Partie I, Chapitre II**, avec le système photoamorceur de *Type II* (PhS-SPh/organoborane), une photopolymérisation du HEA dans l'eau a été faite avec la lampe Hg-Xe. Dans ce cas, un I_p supérieur à 3,3 a été obtenu.

Un indice de dispersité beaucoup plus bas est observé avec les sources d'irradiation dans le visible à l'inverse des lampes UV. Ce résultat montre clairement l'effet bénéfique des lampes irradiant dans des conditions douces. En effet, elles conduisent à des concentrations plus basses en radicaux.

6- CONCLUSION

Dans cette partie, la formation des radicaux boryles sous lumière visible a été démontrée. Pour cela, des colorants ont été utilisés pour modifier les propriétés d'absorption du système photoamorceur. Le disulfure et le sel de sulfonium ($\text{Ph}_3\text{S}^+ \text{PF}_6^-$) ont été employés comme agents oxydants. Il a été montré qu'une polymérisation du HEA dans des conditions douces était réalisable même dans l'eau. Les analyses de SEC ont démontré que les lampes UV pouvaient produire des réactions secondaires (car elles sont plus énergétiques), les I_p étaient alors plus larges qu'avec les lampes irradiant dans le visible.

Ainsi, les sources dans le visible possèdent de nombreux avantages, c'est pour cette raison que dans la deuxième partie de cette thèse les polymérisations cationiques induites par la lumière visible seront étudiées.

Références:

- [1] Dietliker K., "A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today", Sita Technology Ltd, London, **2002**.
- [2] Allonas X., Grotzinger C., Lalevée J., Fouassier J.P., Visconti M., Eur. Polym. J. 37, 897, **2001**.
- [3] Fouassier J.P., Lalevée J., «Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency», Reactivity and Efficiency of Radical Photoinitiators, John Wiley & Sons, **2013**.
- [4] «Cosmetic Nanotechnology: Polymers and Colloids in Cosmetics », Eds. Morgan S.E., Havelka K.O., Iochhead R.Y., ACS symposium series vol. 961, **2007**; b) Fabbri A., Bacchelli F., Workshop on «Sustainable Plastics from renewable resources and from agro-food» waste Cairo, Egypt, March 29-30, **2008**; c) Thèse Christophe H., « Elaboration d'un matériau barrière à base de poly(chlorure de vinyle) en vue d'améliorer la résistance aux salissures de revêtements de sol réalisés par enduction », Université de Lyon 1, **1997** ; d) Chomon, P., «Emballages plastiques : polymères utilisés». Conceptions d'emballages, Techniques de l'ingénieur, Paris, **2008** ; e) Cayrefourcq I., «Les polymères se réveillent pour l'électronique», Conférence, Paris, **2013** ; f) Leprince J., Leloup G., Vreven J., Weiss P., Raskin A., « Polymères et résines composites », EMC Odontologie, Elsevier Masson, **2011** ; g) Ebead U.A., Neale K.W, Can. J. Civil Eng., 34, 367, **2007** ; h) Laout J.C., «Formulation des peintures - Mise en œuvre des polymères utilisés», Techniques de l'ingénieur, Lyon, **2005** ; i) Dorkenoo K.D, Fort A., «Matériaux polymères pour l'optique- Propriétés et applications», Techniques de l'ingénieur, Strasbourg, **2012** ; j) Pappas S.P., « UV Curing: science and technologie », II, Technologie Marketing Corporation, New York, 3, **1985**.
- [5] Thèse Abdelmoula S. « Greffage chimique du polyamide 6-6 par des monomères acryliques-caractérisation morphologique et physico-chimique », Introduction, Université de sciences et technologies de Lille I, **1999**.
- [6] Thèse Henry I. « Synthèse et polymérisation de polyuréthanes acrylates à base de polybutadiène hydroxytélechélique morphologie et propriétés », INSA Lyon, **1998**.
- [7] Thèse Tehfe M.A. « Étude de nouveaux systèmes amorceurs pour des polymérisations radicalaires et cationiques », UHA Mulhouse, **2011**.

- [8] Fouassier J.P. Ed., «Photochemistry and UV Curing: New Trends», Research Signpost, Trivandrum India, **2006**.
- [9] Rabek J.F., «Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers ». Theory and Applications; Wiley-Interscience: Chichester, **1987**.
- [10] Bolon D.A., Webb K.K., J. Appl. Polym. Sci., 9, 2543; **1978**.
- [11] Fouassier J.P. « Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring », Hanser, München, **1995**.
- [12] Roth H.D., «Photoinduced Electron Transfer I», Springer-Verlag, Heidelberg, **1990**.
- [13] Vauthey E., Pilloud D., Haselbach E., Suppan P., Jacques P. Chem. Phys. Lett., 215, 264, **1993**.
- [14] Mohammed O.F., Adamczyk K., Banerji N., Dreyer J., Lang B., Nibbering E.T.J., Vauthey E., Angew. Chem. Int. Ed., 47, 9044, **2008**.
- [15] Mohammed O.F., Banerji N., Lang B., Nibbering E.T.J., Vauthey E. J. Phys. Chem. A, 110, 13676, **2006**.
- [16] Lougnot D.J., «Techniques d'utilisation des photons», Eds. André J.C., Vannes A. B., Collection Electra, Dopee Diffusion, Paris, 245, **1992**.
- [17] Turro N.J., «Modern Molecular Photochemistry», Benjamin, New York. **1978 et 1990**.
- [18] Bamford C.H., Norrish R.G.W., J. Chem. Soc., 1504, **1935**.
- [19] Fouassier J.P., « Radiation curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods », Eds. J.P. Fouassier, J.F. Rabek, Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, 1, 49, **1993**.
- [20] Dietliker K., Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks, Eds., Bradley G., Wiley Ltd and Sita Technology Ltd, London, **1998**.
- [21] C. Decker, «Polymérisation sous rayonnement UV», Techniques de l'ingénieur, **2000**.
- [22] Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M. A., Morlet-Savary F., Fouassier J. P., Macromolecules, 43, 10191, **2010**.
- [23] Lalevée J., El Roz M., Tehfe M.A., Alaaeddine M., Allonas X., Fouassier J.P., J. Photopolym Sci. Technol., 22 , 587, **2009**.
- [24] Lalevée J., Fouassier J.P., Polymer Chemistry, 2, 1107, **2011**.
- [25] Lalevée J., Shankar R., Tehfe M.A., Saho, U., Fouassier J.P., Macromol. Chem. Phys., 212, 806, **2011**.

- [26] a) Lalevée J., El Roz M., Morlet-Savary F., Graff G., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **40**, 8527, **2007**; b) Lalevée J., Blanchard N., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **41**, 2347, **2008**; c) Lalevée J., Zadoina L., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **45**, 2494, **2007**; d) Lalevée J., Dirani A., El Roz M., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **41**, 2003, **2008**; e) Lalevée J., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **46**, 2008, **2008**; f) Lalevée J., Dirani A., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **46**, 3042, **2008**; g) Lalevée J., Blanchard N., Allonas X., Fouassier J.P., *J. Organomet. Chem.*, **693**, 3643, **2008**; h) Lalevée J., Blanchard N., Chany A.C., El Roz M., Souane R., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **42**, 6031, **2009**; i) Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **43**, 1364, **2010**.
- [27] El Roz M., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **42**, 8725, **2009**.
- [28] a) El Roz M., Tehfe M.A., Lalevée J., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, **43**, 2219, **2010**; b) Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *J. Polym. Sci. Part A: Chem*, **48**, 1830, **2010**.
- [29] Lalevée J., Blanchard N., Chany A. C., Tehfe M. A., Allonas X., Fouassier J. P. *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, 986, **2009**.
- [30] Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Chany A.C., Fouassier J.P. *Chem. Eur. J.*, **16**, 12920, **2010**.
- [31] Lalevée J., Tehfe M. A., Allonas X., Fouassier J. P., *Macromolecules*, **41**, 9057, **2008**.
- [32] Tehfe M.A., Brahmi M.M., Fouassier J.P., Curran D.P., Malacria M., Fensterbank L., Lacôte E., Lalevée J., *Macromolecules*, **43**, 2261, **2010**.
- [33] Tehfe M.A., Monot J., Brahmi M. M., Bonin-Dubarle H., Curran D. P., Malacria M., Fensterbank L., Lacôte E., Lalevée J., Fouassier J.-P., *Polym. Chem.*, **2**, 625, **2011**.
- [34] Tehfe M.A., Schweizer S., Chany A.C., Ysacco C., Clement J.L., Gigmes D., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Neuburger M., Tschamber T., Blanchard N., Lalevée J., *Chem. Eur. J.*, **20**, 5054, **2014**.
- [35] Fouassier J.P., "Photoinitiators for Polymer Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [36] Lalevée J., Shankar R., Tehfe M. A., Sahoo U., Fouassier J.P., *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 806, **2011**.
- [37] Lalevée J., Tehfe M. A., Allonas X., Fouassier J. P., *Macromolecules*, **41**, 9057, **2008**.

- [38] Tehfe M.A., Monot J., Brahmi M.M., Bonin-Dubarle H., Curran D.P., Malacria M., Fensterbank L., Lacôte E., Lalevée, J., Fouassier J.P., *Polym. Chem.*, **2**, 625, **2011**.
- [39] Lalevée J., Telitel S., Tehfe M.A., Fouassier J.P., Curran D.P., Lacôte E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **124**, 6060, **2012**.
- [40] a) Bissinger P., Braunschweig H., Kraft K., Kupfer T. A., *Angew. Chem.*, **123**, 4801, **2011**; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 4704, **2011**; b) Curran D. P., Boussonniere A., Geib S. J., Lacôte E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1602, **2012**; c) Kleeberg C., Crawford A.G., Batsanov A.S., Hodgkinson P., Apperley D.C., Cheung M.S., Lin Z., Marder T.B., *J. Org. Chem.*, **77**, 785, **2012**; d) Wang Y., Abraham M.Y., Gilliard R.J.Jr., Wei P., Smith J.C., Robinson G.H., *Organometallics*, **31**, 791, **2012**; e) Tai C.C., Chang Y.T., Tsai J.H., Jurca T., Yap G. P. A., Ong T.G., *Organometallics*, **31**, 637, **2012**. f) Curran D.P., Solovyev A., Makhoulf Brahmi M., Fensterbank L., Malacria M., Lacôte E., *Angew. Chem.*, **123**, 10476, **2011**; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10294, **2011**.
- [41] a) Nicewicz D.A., MacMillan D. W. C. *Science*, **322**, 77, **2008**; b) Nagib D.A., Scott M.E., MacMillan D.W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10875, **2009**; c) Shih H.W., Vander Wal M.N., Grange R.L., MacMillan D. W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13600, **2010**; d) Ischay M.A., Lu Z., Yoon T.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8572, **2010**; e) Du J., Yoon T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14604, **2009**; f) Yoon T.P., Ischay M.A., Du J., *Nat. Chem.*, **2**, 527, **2010**; g) Narayanam J. M. R., Stephenson C.R.J., *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 102, **2011**; h) Dai C., Narayanam J.M.R., Stephenson C.R. J., *Nat. Chem.*, **3**, 140, **2011**; i) Nguyen J.D., Tucker J. W., Konieczynska M. D., Stephenson C.R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4160, **2011**; j) Zeitler K., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 9785, **2009**; k) Ye Y., Sanford M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9034, **2012**; l) Kalyani D., McMurtrey K.B., Neufeldt S.R., Sanford M.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18566, **2011**; m) Larraufie M.H., Pellet R., Fensterbank L., Goddard J.P., Lacôte E., Malacria M., Ollivier C. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 4463, **2011**; n) Fors B. P., Hawker C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 8850, **2012**; o) Barton D.H.R., Crich D., Motherwell W.B. *Tetrahedron*, **41**, 3901, **1985**; p) Canoyelo H., Deronzier A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1093, **1984**.
- [42] Fouassier J.P., Lalevée J., *RSC Adv.*, **2**, 2621, **2012**.
- [43] a) Cook W.D., Chen S., Chen F., Kahveci M.U., Yagci Y., J., *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 5474, **2009**; b) Chen S., Cook W. D., Chen F., *Macromolecules*, **42**, 5965, **2009**.

- [44] Telitel S., Vallet A.L., Schweitzer S., Delpech B., Blanchard N., Morlet-Savary F., Graff B., Curran D.P., Robert M., Lacôte E., Lalevée J., *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 16938, **2013**.
- [45] Rehm D., Weller A., *Isr. J. Chem.*, 8, 259, **1970**.
- [46] a) Grotzinger C., Burget D., Jacques P., Fouassier J.P., *Polymer*, 44, 3671, **2003**; b) Timpe H. J., "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Fouassier, J. P., Rabek, J. F., Eds.; Elsevier: Barking, UK, 2, 575, **1993**.
- [47] Lalevée J., Morlet-Savary F., El Roz M., Allonas X., Fouassier J. P., *Macromol. Chem. Phys.*, 210, 311, **2009**.

**PARTIE II : LA
PHOTOPOLYMÉRISATION
CATIONIQUE SOUS
LUMIÈRE VISIBLE**

CHAPITRE I : GENERALITES

1- INTRODUCTION

Les réactions de polymérisation cationiques possèdent un large domaine d'application dans les revêtements, les adhésifs, les encres d'imprimerie.... Ce processus de polymérisation (thermique et/ou photochimique) a été largement développé ces dernières années [1,2]. Le principe de la photopolymérisation cationique est similaire à celui de la polymérisation radicalaire. Un photoamorceur absorbe la lumière et génère des espèces réactives qui seront ici des cations. Contrairement aux radicaux, les cations sont insensibles à l'oxygène. Lors de la réaction d'amorçage, les carbocations formés s'additionnent sur le monomère et ne réagissent pas entre eux, il y a donc un caractère vivant à ce type de polymérisation. Par contre, la présence d'impuretés ou de composés nucléophiles (comme l'eau) peut rapidement mettre fin à la croissance des chaînes de polymère.

Les photoamorceurs (**PA**) cationiques les plus couramment utilisés sont les sels d'onium [3] avec par exemple le diaryliodonium ou le triarylsulfonium représentés sur le **Schéma II-1**.

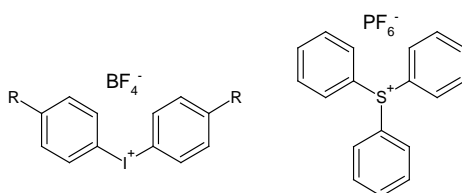


Schéma II-1 : Structures de sels d'onium.

2- LES ENJEUX

Les sels d'onium absorbent généralement à des longueurs d'onde $\lambda < 320$ nm, ce qui limite leur utilisation car ils absorbent faiblement (ou pas) dans la gamme de longueur d'onde d'émission des lampes usuelles du domaine [4-8]. D'autres **PA** ont été synthétisés mais leur application reste très limitée [9,10], car la synthèse reste complexe et leur réactivité est souvent assez faible.

L'objectif de cette deuxième partie de thèse est de rendre le système amorceur photosensible dans le visible. **L'un des grands challenges est de décaler l'absorption de ces composés vers le visible et de synthétiser des polymères dans des conditions douces d'irradiation.** À titre d'exemple, dans l'industrie du « *radiation curing* » les lampes UV ou proche UV possédant de fortes intensités sont souvent utilisées [4,11]. L'avantage avec ces lampes est de pouvoir produire très rapidement des revêtements, mais elles sont très coûteuses et nocives (elles nécessitent par ailleurs des dispositifs de sécurité pour l'utilisateur). Pour contourner ce problème, nous allons tenter de trouver des systèmes **PA** cationiques très performants et sensibles à de faibles intensités lumineuses dans le visible.

L'idée est d'utiliser un photosensibilisateur (**PS**) qui par transfert d'électron et/ou d'énergie va réagir avec les sels d'onium pour amorcer la polymérisation. Une autre démarche est la photopolymérisation cationique sensibilisée par les radicaux (en anglais : Free Radical Promoted Cationic Photopolymerization : FRPCP) [6,7,12-16]. Elle sera décrite par la suite.

3- STRATÉGIE ADOPTÉE

De nombreuses études ont déjà été effectuées sur la photopolymérisation cationique sous lumière visible [17-27]. **Nous allons approfondir ces travaux en développant de nouveaux systèmes photoamorceurs efficaces dans des conditions d'irradiations douces.** Les sources lumineuses pouvant être utilisées sont les suivantes : lampe halogène, LED, rayonnement solaire, lampe fluorescente (ou lampe fluo-compacte).... Des résultats prometteurs ont déjà été obtenus dans le laboratoire [5,28,29]. Nous avons développé de nouveaux systèmes amorceurs pouvant fonctionner dans ces conditions, ceci ouvre probablement des opportunités pour de nouvelles voies de synthèse des polymères.

4- LA POLYMÉRISATION CATIONIQUE SENSIBILISÉE PAR DES RADICAUX : FRPCP

Il existe une autre voie chimique permettant de générer des cations. Un système photosensible est excité pour produire des radicaux R^\bullet , qui seront par la suite oxydés par les sels d'iodonium (**SI**) (**Schéma II-1**) aboutissant à la formation de cations réactifs R^+ . Ces derniers amorceront la polymérisation cationique (**Schéma II-2**):

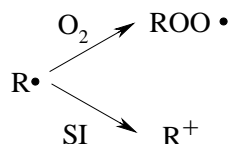


Schéma II-2 : Formation de cations à partir de radicaux.

Cette réaction est malgré tout sensible à l'oxygène car elle passe par un processus radicalaire. Les réactions de FRPCP sont ainsi ralenties sous air [30]. Il y a compétition entre : i) l'addition des radicaux libres sur l'oxygène et ii) l'oxydation des radicaux par le sel d'iodonium (**Schéma II-2**). La FRPCP est une excellente technique permettant de réaliser une polymérisation cationique sous lumière visible par l'intermédiaire d'un système amorceur radicalaire. Ce procédé a déjà été expérimenté et a montré qu'il était possible de développer de nouveaux systèmes amorceurs fonctionnant sous lumière visible [31].

C'est ainsi que notre objectif est de trouver de nouveaux photoamorceurs pouvant conduire à ce processus FRPCP sous lumière visible avec une faible intensité lumineuse [1,16a,30]. Les monomères utilisés en polymérisation cationique sont principalement les époxydes (*e.g.* le (3,4-époxydicyclohexane) méthyl 3,4-époxydicyclohexylcarboxylate (EPOX) et le copolymère (3,4-époxydicyclohexyléthyl)méthylsiloxane-diméthylsiloxane (EPOX-Si)), les éthers vinyliques (**Schéma II-3**) [32-34] ou le N-vinylcarbazole (NVK). Les monomères silicones sont en particulier très réactifs en présence de photoamorceurs cationiques [4,11i,35]. Les propriétés finales du polymère dépendent surtout de la longueur et du type de groupement qui sépare la fonction époxy de la chaîne silicone [11b]. Pour le cas des époxydes modifiés en silicone (EPOX-Si), des silicones ayant plusieurs avantages comme la résistance à la température et à l'environnement peuvent être formés.

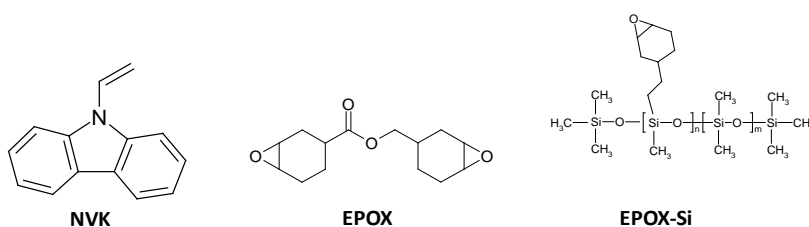


Schéma II-3 : Exemples de monomères utilisés pour la polymérisation cationique.

Mécanisme général :

Les radicaux (R^\bullet) peuvent être obtenus à partir d'un photoamorceur de *Type I* ou *II* (voir **Partie I, Chapitre I**) (**Schéma II-4**). La nature du radical formé aura une grande influence sur la réactivité du système amorceur, le tout reposant sur la capacité du radical à être oxydé par le sel d'iodonium afin de donner des espèces cationiques capables d'amorcer la réaction de polymérisation.

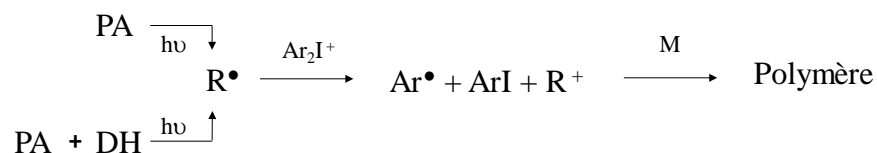


Schéma II-4 : Mécanisme de polymérisation cationique.

5- L'UTILISATION DES SILANES

Il a été montré que les silanes en présence de sel d'iodonium avaient une efficacité non négligeable en polymérisation cationique [36]. Les radicaux silyles formés sont cette fois oxydés par les sels d'iodonium pour générer des cations silyliums R_3Si^+ qui sont d'excellentes structures capables d'amorcer une polymérisation cationique (époxy). Les silanes sont ainsi d'excellents composés pouvant être utilisés pour les systèmes amorceurs de polymérisation cationique au travers d'un mécanisme de type FRPCP.

Le mécanisme proposé est le suivant :

Après irradiation lumineuse, un photoamorceur (PA) sensibilise le sel d'iodonium générant des radicaux aryles (Ar^\bullet) (1). Ces derniers réagissent pour donner R_3Si^\bullet par arrachement d'hydrogène sur la molécule de silane (2a). Ces radicaux R_3Si^\bullet sont facilement oxydables par un sel d'iodonium, permettant la formation de cations R_3Si^+ (2b) amorçant la polymérisation cationique en s'additionnant sur le monomère (M) (3). Comme ceci a déjà été montré dans la **Partie I, Chapitre II**, les silanes ont la particularité de convertir les radicaux peroxyde [37] inefficaces, en radicaux silyles (4a,4b). Leur utilisation est donc très utile en présence d'un milieu oxygéné pour vaincre l'inhibition par l'oxygène.





Sachant que les organoboranes décrit précédemment ont un comportement chimique similaire aux silanes, nous nous sommes intéressés au système **PA/Ar₂I⁺**/organoborane dans l'EPOX: le but est de former des boryles (à la place des silyles) et des ions boreniums (à la place des silyliums). Malheureusement ces mélanges sont instables rendant les résultats obtenus avec les boranes inexploitable. Il est apparu que les boranes réagissaient rapidement à température ambiante avec le sel d'iodonium provoquant la dégradation des formulations. Une réaction d'oxydoréduction a lieu entre les organoboranes et les sels d'iodonium à température ambiante, rendant impossible l'utilisation de ce système pour une photopolymérisation de type FRPCP.

Dans les chapitres qui suivent, un nouvel additif (le N-vinylcarbazole) sera proposé pour le mécanisme de FRPCP en présence de colorants.

6- CONCLUSION

Cette deuxième partie va comporter trois autres chapitres dont chacun traitera des systèmes amorceurs utilisés pour les réactions de photopolymérisation cationique sous lumière visible. Le deuxième chapitre traitera de l'utilisation de colorants à base de pyrrométhènes et/ou boranils utilisés comme photoamorceurs. D'une façon générale, les molécules ayant des structures π absorbent beaucoup dans le visible, c'est pour cela qu'elles seront également utilisées comme photoamorceurs, elles feront ainsi l'objet du troisième chapitre.

Enfin, le dernier chapitre va porter sur les molécules dont la structure du squelette est le 1,3-bis(dicyanométhylène)indane. Nous verrons que ce composé peut aussi bien être un amorceur de polymérisation cationique thermique (à température ambiante) que par voie photochimique. Il a permis de proposer un nouveau sel d'iodonium qui a la particularité unique d'absorber dans le visible.

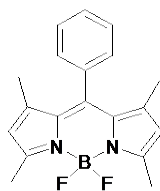
CHAPITRE II : PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE AMORCÉE PAR DES DÉRIVÉS DE PYRROMÉTHÈNES ET UN BORANIL

1- INTRODUCTION

Ce chapitre s'orientera vers de nouveaux systèmes amorceurs utilisant des colorants : des dérivés de pyrrométhène (**PM**) (**Schéma II-5**). Un colorant de type boranil a aussi été étudié. Il se caractérise par une structure légèrement différente des pyrrométhènes (avec un pont N^O sur le bore à la place d'un pont N^N pour les pyrrométhènes). Ce travail a donné lieu à deux publications dont une sera présentée à la fin de ce chapitre. **Les polymérisations cationiques seront réalisées sous lumière visible, l'objectif principal est d'utiliser des conditions douces d'irradiation.**

Dans le cas de la polymérisation cationique (CP), les photoamorceurs classiques (sels d'iodonium ou de sulfonium) absorbent uniquement dans l'UV. L'emploi de colorants est primordial pour développer des systèmes amorceurs étant susceptibles de fonctionner sous lumière visible. Ainsi, les colorants vont être utilisés pour faire de la FRPCP (voir chapitre précédent).

Dans ce chapitre, nous utiliserons des colorants de type pyrrométhène. Grâce à un système π très délocalisé combiné à la présence d'un atome de bore, ces composés absorbent fortement dans le visible. Plusieurs monomères vont être utilisés dans cette étude : le divinyl éther (DVE-3), le (3,4-époxy cyclohexane)méthyl 3,4-époxy cyclohexylcarboxylate (EPOX) et le copolymère (3,4-époxy cyclohexyléthyl)méthylsiloxane-diméthylsiloxane (EPOX-Si). Les sources lumineuses possédaient des intensités variant de 12 mW.cm⁻² pour la diode laser à 405 nm, à 100 mW.cm⁻² pour celles à 473, 457 et 532 nm.



PM

Schéma II-5 : Exemple d'un pyrrométhène (**PM**).

Les différents colorants utilisés dans cette partie sont reportés dans le **Schéma II-6**. Les composés **1** à **7** sont des dérivés de pyrrométhènes, le composé **8** étant un boranil. L'ensemble des composés exposés dans ce chapitre ont été synthétisés par le Dr. Nicolas Blanchard au laboratoire de chimie organique de Mulhouse.

Les groupes de Ulrich et Ziessel ont développé des boranils en modifiant le substituant ($N^{\wedge}N$) porté par le bore du pyrrométhène en $N^{\wedge}O$ [38]. Cette modification renforce les propriétés d'émission de fluorescence du colorant. Il est donc intéressant de comparer aussi une structure de ce type (composé **8**) à des pyrrométhènes. Dans ce chapitre, le sel d'iodonium sera représenté par la notation Iod ou Ar_2I^+ .

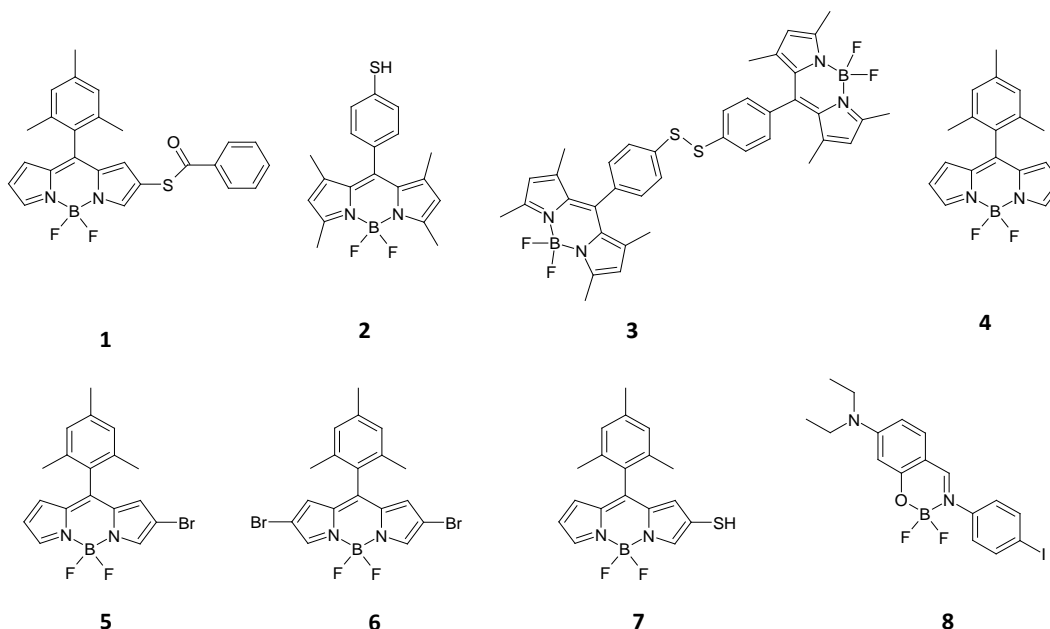


Schéma II-6 : Structures de dérivés de pyrrométhènes (**1-7**) et le boranil (**8**).

2- PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION DES COLORANTS

Le spectre d'absorption des colorants est représenté dans la **Figure II-1**. Les dérivés de pyrrométhènes absorbent dans une gamme de longueur d'onde allant de 400-600 nm. Les propriétés d'absorption de ces composés étant liées à la nature des substituants. Ainsi, il est possible de les exciter à différentes longueurs d'onde d'irradiation $\lambda = 457, 473$, ou 532 nm. Le boranil quant à lui, absorbe jusqu'à 475 nm avec un maximum d'absorption à 400 nm ; la source d'irradiation la plus adaptée est alors la diode laser émettant à 405 nm. Le rôle du substituant dans les propriétés d'absorption des composés étudiés est encore souligné par le calcul des orbitales moléculaires (**Figure II-2**). Par exemple, les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) des colorants **4** et **6** ont été choisies pour être comparées. Pour le composé **6**, les orbitales du brome sont très présentes dans l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO). Ceci modifie la transition électronique HOMO \rightarrow LUMO et donc les propriétés d'absorption de ces colorants. Les orbitales moléculaires du composé **6** étant plus délocalisées par la présence du brome, ce dernier verra son absorption décalée vers le rouge par rapport au composé **4**.

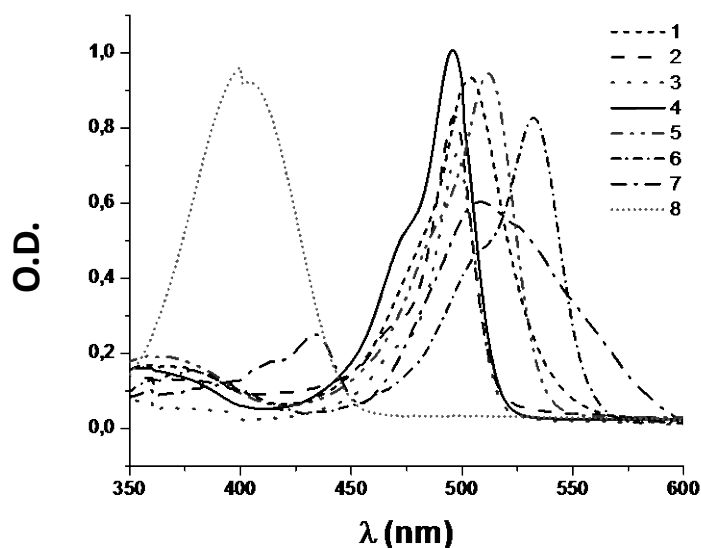


Figure II-1 : Spectres d'absorption UV-visible des pyrrométhènes et du boranil dans l'acétonitrile.

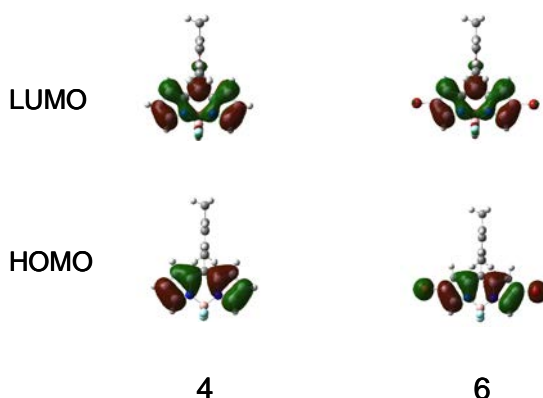


Figure II-2 : Orbitales moléculaires HOMO et LUMO des colorants **4** et **6**.

Ces composés absorbent relativement bien dans le visible. Dans la suite, nous verrons qu'ils sont capables de sensibiliser les sels d'iodonium et permettre ainsi l'amorçage de la polymérisation cationique.

3- PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE

On utilisera dans cette partie plusieurs monomères, le divinyl éther (DVE-3) qui est difonctionnel ainsi que l'EPOX et l'EPOX-Si qui sont deux monomères de type époxy.

a) Divinyl éther (DVE-3)

Les composés utilisés sont représentés dans le **Schéma II-7**. Le Tétrakis(pentafluorophényl)borate(1-) de (4-isopropylphényl)(4-méthylphényl)iodonium (Iod) provient de Bluestar Silicone (France) ; le N-vinylcarbazole (NVK) et le divinyl éther-3 (DVE-3) sont des produits Aldrich.

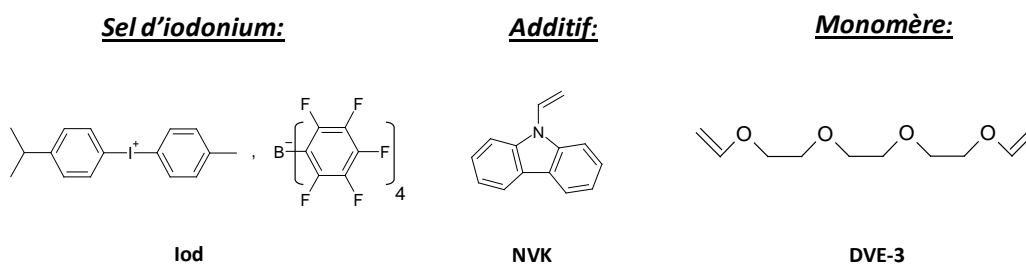


Schéma II-7 : Structures des composés étudiés.

En utilisant le système amorceur colorant/Iod (Ar_2I^+) sous irradiation à 473 nm, la polymérisation du DVE-3 est très efficace en laminé comme le montre la **Figure II-3a**. Cette constatation vise principalement les composés **2**, **1** et **6** pour lesquels d'excellentes conversions finales sont notées (courbes 3, 7 et 8 avec respectivement 90, 80 et 65%). À l'inverse, de faibles conversions sont observées pour **4** et **3** (~ 25% ; courbes 2 et 4). L'ajout de NVK permet d'augmenter la réactivité des systèmes amorceurs ayant une faible efficacité, cet additif augmente considérablement la réactivité du système amorceur (courbe 4 vs. courbe 9 : en passant de 30 à 40% de conversion). À noter que les silanes jouent le même rôle que NVK (voir **article associé page 86 et l'effet du NVK décrit page 81**).

Étant donné que les colorants **5** et **1** absorbent très bien à 532 nm, ils ont été excités à cette longueur d'onde en présence d'un sel d'iodonium (**Figure II-3b**). La cinétique de polymérisation est très rapide avec près de 70% de conversion en seulement 25 secondes d'irradiation. Il est important de souligner que lorsqu'il y a seulement le colorant ou l'Iod dans le DVE-3, aucune polymérisation n'est observée (**Figure II-3b**; courbe 1). Ceci prouve bien que l'interaction colorant/Iod est à l'origine de la photopolymérisation du divinyl éther.

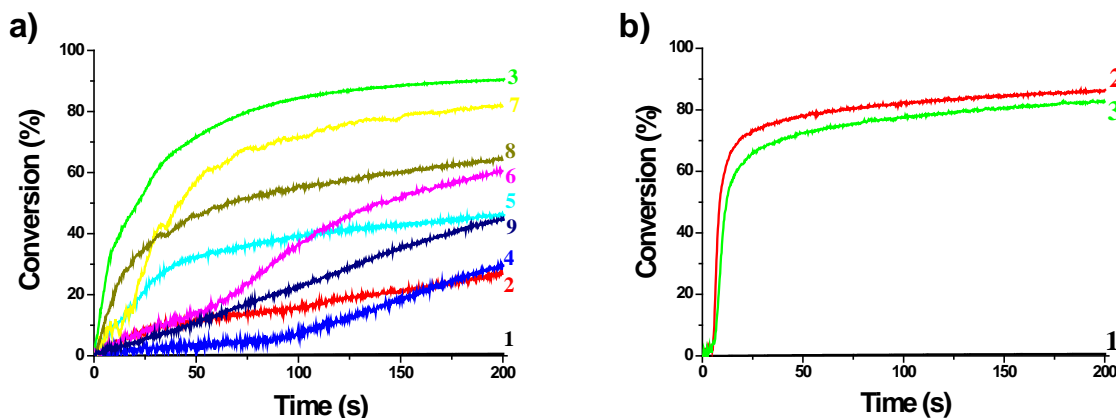


Figure II-3 : a) Cinétiques de photopolymérisation du DVE-3 (en laminé) en présence de différents systèmes amorceurs : 1) Iod (2% w/w), 2) **4**/Iod (0,2%/2% w/w), 3) **2**/Iod (0,2%/2% w/w), 4) **3**/Iod (0,2%/2% w/w), 5) **7**/Iod (0,2%/2% w/w), 6) **5**/Iod (0,2%/2% w/w), 7) **1**/Iod (0,2%/2% w/w), 8) **6**/Iod (0,2%/2% w/w), 9) **3**/Iod/NVK (0,2%/2%/3% w/w) ; irradiation diode laser $\lambda = 473$ nm ; b) 1) Iod (2% w/w), 2) **5**/Iod (0,2%/2% w/w), 3) **1**/Iod (0,2%/2% w/w) ; irradiation diode laser $\lambda = 532$ nm. En laminé.

Les photopolymérisations du DVE-3 ont été réalisées en laminé à 473 et 532 nm. Dans ce qui suit, des monomères de type époxy vont aussi être utilisés, la polymérisation se fera sous air.

b) EPOX et EPOX-Silicone (EPOX-Si)

Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma II-8**. Les molécules **2** et **8** ont été synthétisées (voir avant). L'EPOX a été obtenu auprès de Allnex (Belgique). L'EPOX-Si provient de Bluestar Silicone (France).

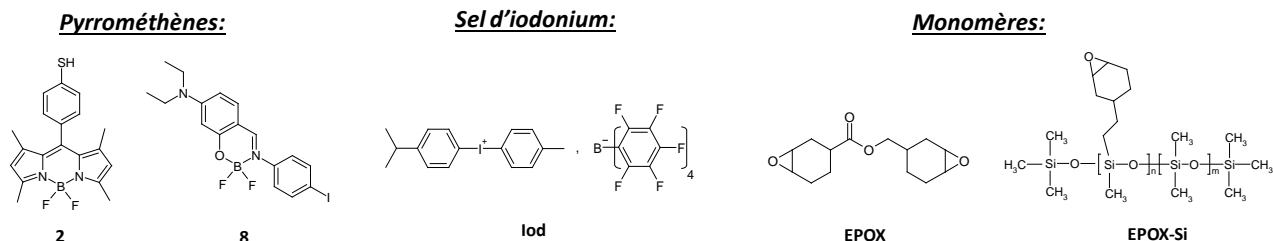


Schéma II-8 : Structures des composés étudiés.

Les cinétiques de polymérisation correspondent à l'ouverture de cycles époxy pour l'EPOX et l'EPOX-Si lors de l'irradiation des systèmes colorant/Iod sous air (**Figure II-4**). Un excellent profil de polymérisation de l'EPOX à 473 nm avec une conversion finale de 80% a pu être obtenu pour le système **8**/Iod (courbe 2). En utilisant ce même système dans l'EPOX-Si à 405 nm (courbe 4), une conversion de près de 70% est atteinte, démontrant là encore une très bonne efficacité.

La haute réactivité du boranil (**8**) est expliquée par une énergie libre de la réaction de transfert d'électron qui est très favorable (voir réaction 5 page 81) (**Tableau II-1** ; $\Delta G = -1,15 < 0$). Ceci est dû à un faible potentiel d'oxydation et à une énergie de l'état excité élevée pour le boranil par rapport aux dérivés de pyrrométhènes. Le système **2**/Iod permet également une bonne polymérisation de l'EPOX à 473 nm avec 50% de conversion (courbe 3). En utilisant les colorants ou le sel d'iodonium seuls, il n'y a pas de polymérisation démontrant la nécessaire interaction entre les deux composés pour une réaction efficace.

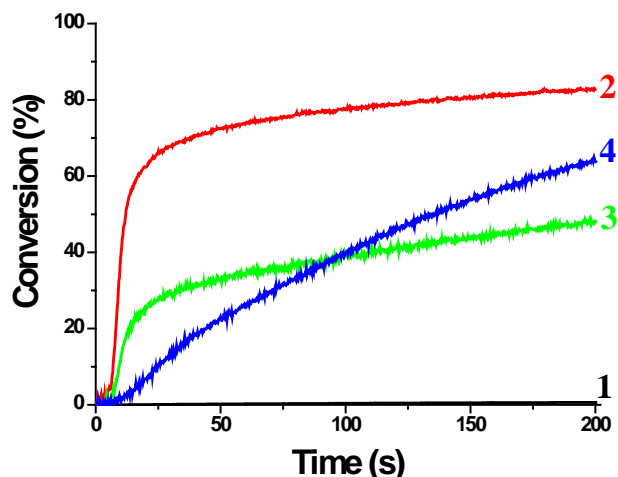


Figure II-4 : Cinétiques de photopolymérisation de l'EPOX en présence de différents systèmes amorceurs : 1) Iod (2% w/w); 2) **8**/Iod (0,2%/2% w/w), irradiation avec la diode laser $\lambda = 405$ nm; 3) **2**/Iod (0,2%/2% w/w), irradiation avec la diode laser $\lambda = 473$ nm; Cinétiques de photopolymérisation de l'EPOX-Si avec , 4) **8**/Iod (0,2%/2% w/w); irradiation à $\lambda = 405$ nm. Sous air.

Tableau II-1 : Propriétés photochimiques du pyrrométhène (**2**) et du boranil (**8**) dans l'acétonitrile. Maxima d'absorption $\lambda_{\max (abs)}$ et d'émission $\lambda_{\max (em)}$, énergie de l'état excité singulet (E_s), potentiel d'oxydation (E_{ox}) et énergie libre de la réaction entre le colorant et le sel d'iodonium (ΔG_{Iod}).

Colorant	$\lambda_{\max (abs)}(nm)$	$\lambda_{\max (em)}(nm)$	$E_{ox} (V \text{ vs. } SCE)$	$E_s (eV)$	$\Delta G_{Iod} (eV)^a$
2	496	510	1,2	2,47	-1.07
8	400	530	1,2	2,55	-1.15

^a Potentiel de réduction de l'Iod = -0,2 V [39]

Le système photoamorceur colorant/Iod permet d'obtenir une excellente polymérisation du DVE-3, de l'EPOX et de l'EPOX-Si sous lumière visible.

4- MÉCANISMES RÉACTIONNELS

La **Figure II-5** décrit les expériences de photolyse et de RPE sur le boranil (**8**). La photolyse montre clairement que le boranil est rapidement consommé sous irradiation lumineuse en présence du sel d'iodonium (**Figure II-5a** : réactions 5a et b). Sans Iod, ce colorant est stable lors d'une exposition sous la diode laser ($\lambda = 405$ nm). Par ailleurs, le α -phényl-N-tert-

butylnitron (PBN) permet de détecter les radicaux formés lors de l'irradiation de la solution **8**/Iod. Après irradiation, des radicaux aryles (Ar^\bullet) sont détectés en RPE spin-trapping. Les valeurs de couplage hyperfins sont les suivantes : $a_N \sim 14,2$ et $a_H \sim 2,3$ G (**Figure II-5b**). Ces résultats montrent une réduction du sel d'iodonium (**5b**) par le colorant sous irradiation. Ceci est en accord avec l'enthalpie libre de réaction favorable trouvée pour la réaction **5b** (**Tableau II-1**). En RPE spin-trapping, aucun radical n'est observé en utilisant seul le sel d'iodonium ou le colorant dans les mêmes conditions. Le radical cation ($\text{dye}^{\bullet+}$) formé après transfert d'électron est considéré comme l'espèce amorçante de la polymérisation cationique de l'EPOX et de l'EPOX-Si.

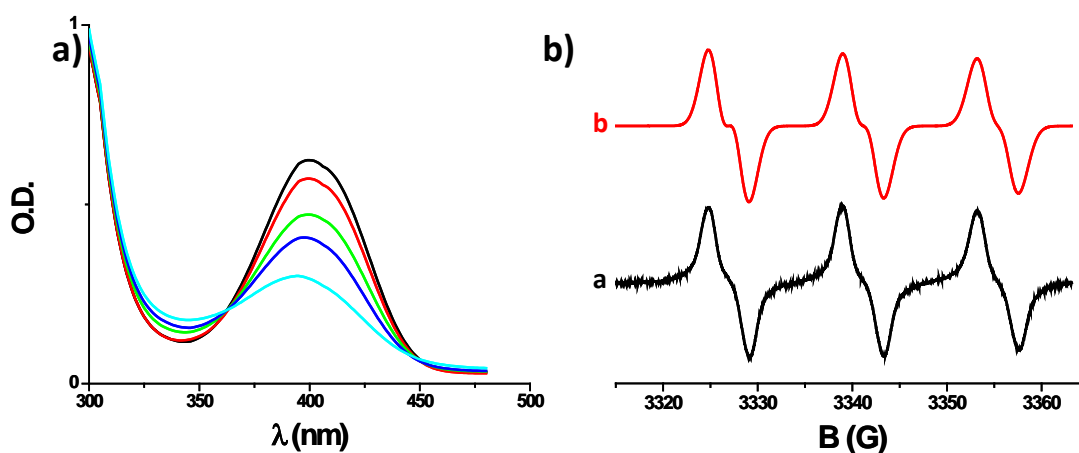
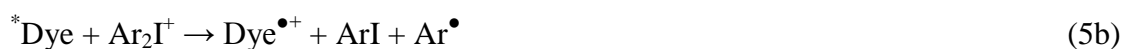
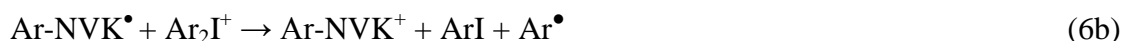


Figure II-5 : a) Photolyse du couple **8**/Iod dans l'acétonitrile; irradié avec la diode laser $\lambda = 405$ nm ; b) Spectres RPE obtenus lors de l'irradiation de la solution **8**/Iod/PBN dans le *tert*-butylbenzène ($\lambda = 405$ nm) ; a) spectre expérimental ; b) spectre simulé. PBN étant l'agent de capture pour la RPE.

En présence d'un additif (NVK) :

Les radicaux aryles (Ar^\bullet) préalablement formés (**5b**) s'additionnent sur la double liaison du NVK pour donner le radical Ar-NVK^\bullet (**6a**), comme reporté dans la référence [23]. Ce dernier radical est riche en électrons, il va donc facilement pouvoir être oxydé par le sel d'iodonium permettant la formation du cation Ar-NVK^+ (**6b**). Celui-ci amorce alors la polymérisation

permettant une meilleure efficacité en présence de NVK. On a donc bien un mécanisme de FRPCP : polymérisation cationique basée sur l'oxydation de radicaux.



Photopolymérisation du DVE-3 :

En présence du DVE-3 le mécanisme réactionnel est différent bien que, là encore, basé sur une FRPCP. Les radicaux Ar^\bullet formés dans la réaction 5b vont réagir sur la fonction vinyle éther (VE) du DVE-3 et vont produire le radical Ar-VE^\bullet (7a). Celui-ci va être oxydé par l'Iod et va donner Ar-VE^+ (7b). C'est alors le cation issu de cette réaction qui amorce la polymérisation cationique.



Avec le DVE-3, la formation de cations passe par un processus radicalaire, en présence d'oxygène ces radicaux peuvent être inhibés. En effet, des radicaux peroxyde inactifs peuvent être formés par la réaction 8.



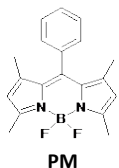
Dans ce travail, un mécanisme général de photopolymérisation cationique appliqué à tous les colorants en présence d'un sel d'iodonium a été proposé. L'ajout d'un additif : le N-vinylcarbazole (NVK) permet d'améliorer sensiblement la conversion finale de la réaction de photopolymérisation.

De plus, nous avons pu mettre en évidence que la polymérisation cationique du DVE-3 fait intervenir des espèces radicalaires. Nous sommes donc en présence d'un système amorceur dual radical/cation, bien adapté à la formation de réseaux mixtes (radicalaire/cationique).

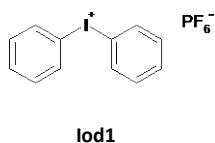
5- FORMATION DE RÉSEAUX MIXTES (RADICALAIRE / CATIONIQUE)

Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma II-9**. Le **PM** a été synthétisé. Le hexafluorophosphate de diphényliodonium (Iod1) est produit par Aldrich. Le TMPTA provient de chez Allnex (Belgique).

Pyrrométhène:



Sel d'iodonium:



Monomères:

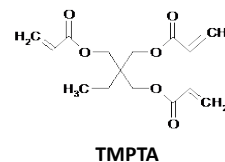
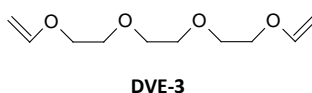


Schéma II-9 : Structures des composés étudiés.

a) Cinétique de polymérisation du mélange TMPTA/DVE-3

La photopolymérisation du TMPTA et du DVE-3 a été réalisée en laminé en présence du système amorceur composé de **PM/Iod1**, le tout a été irradié avec une diode laser à 473 nm (**Figure II-6**). Les cinétiques de polymérisation (courbes 1 et 2) montrent des conversions très élevées pour les fonctions acrylates (55% pour le TMPTA) et vinyle éthers (85%). À l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), deux valeurs de Tg ont été relevées (-11 et 111 °C), ces résultats démontrent que deux réseaux polymères ont bien été formés. Le réseau global obtenu a été réalisé à partir d'une polymérisation mixte radicalaire/cationique.

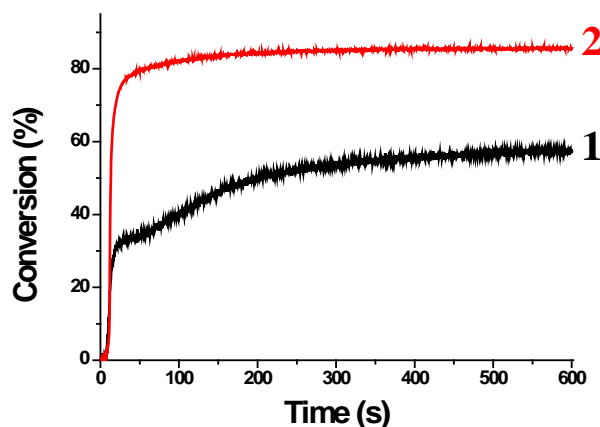


Figure II-6 : Cinétiques de photopolymérisation avec le système photoamorceur composé de **PM/Iod1** pour un mélange (50/50) TMPTA/DVE-3; **1**) conversion des fonctions acrylates ; **2**) conversion des fonctions vinyle éthers. En laminé irradié à $\lambda = 473$ nm.

Les mécanismes réactionnels ont pu être proposés grâce aux expériences de photolyse et RPE spin-trapping. Un réseau mixte combinant la polymérisation radicalaire et cationique a aussi pu être réalisé de manière originale en photochimie. Il permet d'accéder à des propriétés mécaniques intéressantes pour le matériau préparé.

La polymérisation cationique a pu se faire dans des conditions douces d'irradiation en utilisant des colorants pyrrométhènes ou boranil. Ce chapitre ne sera pas explicité plus en détail, pour plus de renseignement un article est présenté par la suite.

Dans le chapitre suivant, d'autres composés absorbant bien dans le visible vont être utilisés pour tenter de sensibiliser le sel d'iodonium sous irradiation douce afin d'offrir, là encore, la plus grande diversité possible de sensibilisateurs pour les polymérisations cationiques.

Photopolymerization of Cationic Monomers and Acrylate/Divinylether Blends under Visible Light Using Pyrromethene Dyes

Sofia Telitel,[†] Jacques Lalevée,^{*,†} Nicolas Blanchard,[‡] Tuba Kavalli,[†] Mohamad-Ali Tehfe,[†] Stéphane Schweizer,[‡] Fabrice Morlet-Savary,[†] Bernadette Graff,[†] and Jean-Pierre Fouassier[§]

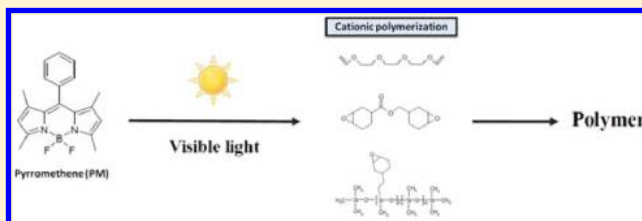
[†]Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (LRC CNRS 7228), ENSCMu-UHA 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France

[‡]Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (LRC CNRS 7228), Chimie Organique et Bioorganique, ENSCMu-UHA, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

[§]ENSCMu-UHA, 3 rue Alfred Werner, 68200 Mulhouse, France

S Supporting Information

ABSTRACT: New photoinitiating systems based on boron-dipyrromethene dye (bodipy)/iodonium salt and optionally tris(trimethylsilyl)silane are proposed for the polymerization of divinylether and epoxy monomers upon visible-light exposure. The presence of the silane increases the epoxide rate of polymerization and conversion. Using acrylate/vinyl ether blends, the synthesis of cross-linked polymer networks (possessing two T_g values: -11 and 111 °C) is also successfully achieved through concomitant cationic and radical polymerization pathways. The chemical mechanisms associated with these initiating systems are investigated by steady-state photolysis and ESR experiments.



INTRODUCTION

Among the various photoinitiating systems (PISs) used in radical and cationic polymerization (CP), the two- and three-component combinations based on a dye as the absorbing species are largely encountered (see, e.g., refs 1 and 2 and references therein). Although many structures of dyes have been proposed, the search of new dyes still remains an exciting topic. Pyrromethenes (such as boron-dipyrromethenes also referred as bodipy dyes) belong to a well-known class of dyes (see, e.g., ref 3 and references therein) that are characterized by high-fluorescence quantum yields (usually >0.6)⁴ allowing their use as fluorescence probes or laser dyes (ref 4 and references herein). They were also introduced in PISs in combination with a photoacid generator for the design of photoresists based on the concept of chemical amplification in laser direct imaging (LDI) or in the printing area (e.g., in computer-to-plate systems).⁵ Some pyrromethene dye-based PISs for free radical photopolymerization (FRP) were also reported.⁶ Nevertheless, this reaction exhibits some drawbacks: (i) the free radicals react with oxygen, thereby leading to a strong inhibition of the polymerization under air, and (ii) an important shrinkage of the film is noted as usually observed in radical (photo)-polymerization.^{1,2} The synthesis of polymers based on cationic formulations can avoid these detrimental effects as a CP is not affected by oxygen and leads to a low shrinkage of the film.^{1,2} This approach should be worthwhile for the synthesis of suitable visible-light-sensitive high-speed photopolymers for applications in optics, LDI, or CTP technology.

In the present article, we will explore the possibility of using new PISs based on a pyrromethene dye (PM in scheme 1) working in the visible wavelength range under a laser diode exposure for (i) the CP of epoxy and vinyl ether monomers and (ii) the synthesis of cross-linked polymer networks from acrylate/vinyl ether blends. This has never been reported so far. The chemical mechanisms will be investigated by steady-state photolysis and ESR experiments.

EXPERIMENTAL PART

1. Compounds. The procedure used for the synthesis of 4,4-Difluoro-1,3,5,7-tetramethyl-8-phenyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene noted here PM in Scheme 1 is presented in detail in the Supporting Information (SI).

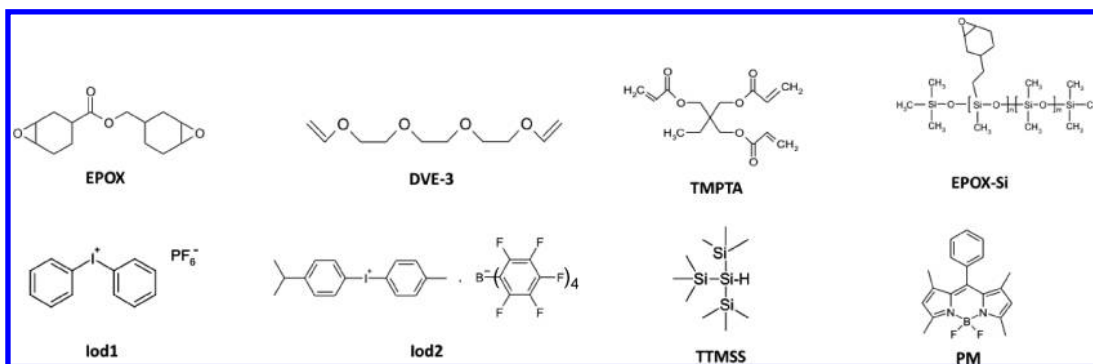
Diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod1 or Ph_2I^+ from Aldrich) and [methyl-4-phenyl (methyl-1-ethyl)-4-phenyl] iodonium tetrakis (penta fluorophenyl) borate (Iod2; PI 2074 from Bluestar Silicones - France) were used as iodonium salts. Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) (as a representative acrylate monomer) and (3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX or UVACURE 1500) (as representative epoxy monomers) were obtained from Cytec. (Epoxycyclohexylethyl)methylsiloxane–dimethylsiloxane copolymer (EPOX-Si) (as a representative of epoxy-silicone monomers) was obtained from Bluestar Silicones – France (Silcolease UV POLY 200). Triethyleneglycol divinyl ether (DVE-3; as a representative of vinyl ether monomers) and tris(trimethylsilyl)silane ($(\text{TMS})_3\text{SiH}$) were obtained from Aldrich. EPOX, EPOX-Si, DVE-3

Received: June 23, 2012

Revised: July 26, 2012

Published: August 24, 2012

Scheme 1



and TMPTA were selected as representative monomers: these monomers are well known in the photopolymerization field and represent excellent structures to evaluate the initiating ability of new systems.

2. ESR Spin Trapping Experiments. ESR spin-trapping (ESR-ST) experiments were carried out using an X-Band EMX-plus spectrometer (Bruker Biospin). The radicals were produced at RT under a diode laser exposure at $\lambda = 473$ nm and trapped by phenyl-*N*-*t*-butylnitrone (PBN) according to a procedure described in detail in ref 7.

3. Photopolymerization Experiments. The EPOX- or EPOX-Si-based formulations deposited on a BaF₂ pellet (25 μ m thick) were irradiated under air inside the IR spectrometer cavity.⁸ The evolution of the epoxy content is continuously followed by real-time FTIR spectroscopy (FTIR NEXUS 870) at ~ 790 cm⁻¹ for EPOX and 2990 cm⁻¹ for EPOX-Si. DVE-3, TMPTA, and the DVE-3/TMPTA blends were irradiated in laminate. The formulation is sandwiched between two polypropylene films. The evolutions of the acrylate and vinyl ether contents are continuously followed by real-time FTIR spectroscopy (FTIR NEXUS 870) at ~ 1409 cm⁻¹ for TMPTA and 1620 cm⁻¹ for DVE-3. A diode laser operating at 473 nm (MBL-III-BFIOPILAS; $I_0 \approx 100$ mW cm⁻²) is used as the irradiation source.

4. DSC Experiments. The polymerized TMPTA/DVE blend was characterized by differential scanning calorimetry (DSC 1 - Mettler Toledo); temperature range: 150 to 200 °C; 10 K/mn.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Photopolymerization Reactions under Visible Lights. As shown in Figure 1 in the Supporting Information (SI), PM exhibits an excellent absorption in the visible wavelength range ($\lambda_{\text{max}} = 495$ nm), which allows a good matching with the visible-light emission of various sources, for example, a diode laser at $\lambda = 473$ nm.

a. Cationic Photopolymerization of EPOX. The ring-opening photopolymerization of EPOX was carried out under air upon the diode laser exposure at 473 nm. No polymerization is observed when using Iod1 and Iod2 alone (Figure 1 curve 2). This is ascribed to the lack of absorption of these compounds at $\lambda > 300$ nm. The polymerization does not occur in the presence of PM alone (Figure 1 curve 1).

When using the two-component systems (PM/Iod1 or PM/Iod2), excellent polymerization profiles are obtained (Figure 1 curves 3–5). Therefore, PM appears to be highly efficient to photosensitize the iodonium salt decomposition. Other systems to sensitize iodonium salts have been reported in refs 2h–k. The final conversion increases with an increase in the iodonium salt content, that is, with Iod1, $\sim 30\%$ using 2% w/w and $\sim 40\%$ using 3.5% w/w (Figure 1, curve 3 vs curve 4). Iod2 is much more efficient than Iod1 (see Figure 1 curve 5 vs curve 4). This can be safely ascribed to the lower nucleophilicity of the

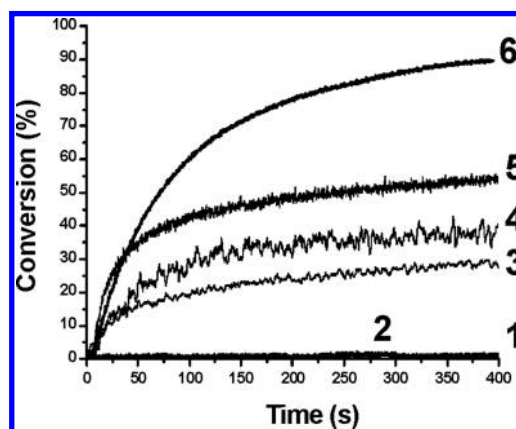


Figure 1. Photopolymerization profiles (conversion vs time) of EPOX under the diode laser irradiation ($\lambda = 473$ nm) using different photoinitiating systems: (1) PM (0.2% w/w); (2) Iod1 (2% w/w); (3) PM/Iod1 (0.2%/2% w/w); (4) PM/Iod1 (0.2%/3.5% w/w); (5) PM/Iod2 (0.2%/3% w/w); and (6) PM/Iod2/(TMS)₃SiH (0.2%/3%/3% w/w).

(C₆F₅)₄B⁻ anion (vs PF₆⁻), which ensures a faster propagation of the polymerization reaction, as already observed in ref 9. Excellent profiles were also obtained for the photopolymerization of EPOX-Si using the PM/Iod2 couple (Figure 2 in the SI); that is, the good solubility of PM in these silicone matrixes is highly worthwhile.

Interestingly, in the presence of a silane, the polymerization profile is still improved; that is, final conversions of 55 and 90% are obtained with PM/Iod2 and PM/Iod2/(TMS)₃SiH, respectively (Figure 1 curve 5 vs curve 6).

b. Cationic Photopolymerization of DVE-3. The photopolymerization of DVE-3 was carried out in laminate using the same diode laser irradiation. As before, PM or Iod1 alone does not lead to any polymerization (Figure 2 curves 1 and 2). In the presence of the PM/Iod1 two-component initiating system, an excellent polymerization is noted with a conversion of about 95% after 25 s of irradiation. The polymerization is even faster for an increase in [Iod1] (insert of Figure 2). As known, compared with epoxy monomers, vinyl ethers lead to faster polymerization reactions;¹⁰ this is also the case here for the DVE-3 versus EPOX profiles.

c. Formation of Cross-Linked TMPTA/DVE-3 Polymer Networks. The photopolymerization of TMPTA/DVE-3 blends was conducted in laminate in the presence of the PM/Iod1 couple under the diode laser (Figure 3). Remarkably (Figure 3, curve 1 and curve 2), high final conversions for both the acrylate and the vinyl ether functions are obtained. (See

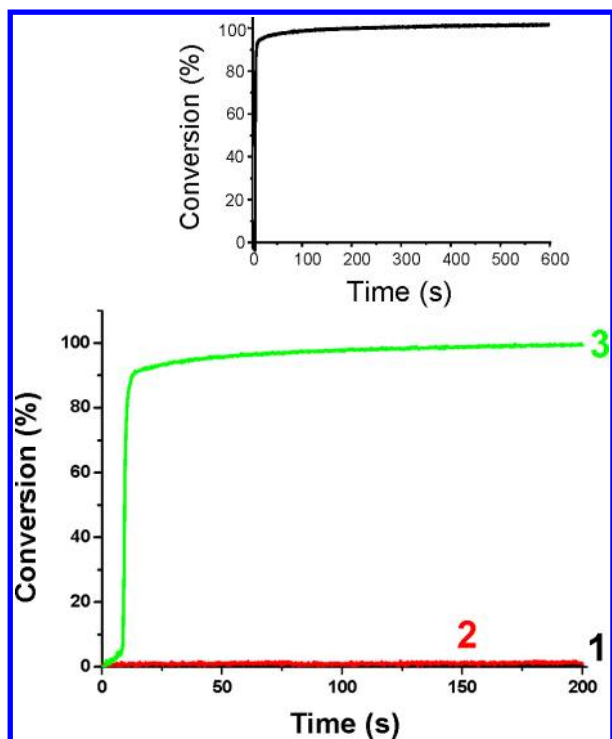


Figure 2. Polymerization profiles of DVE-3 using different photo-initiating systems: (1) PM (0.2% w/w); (2) Iod1 (2% w/w); and (3) PM/Iod1 (0.2%/2% w/w). Diode laser irradiation at $\lambda = 473$ nm; in laminate. Insert: photopolymerization profile of neat DVE-3 using PM/Iod1 (0.2%/3% w/w).

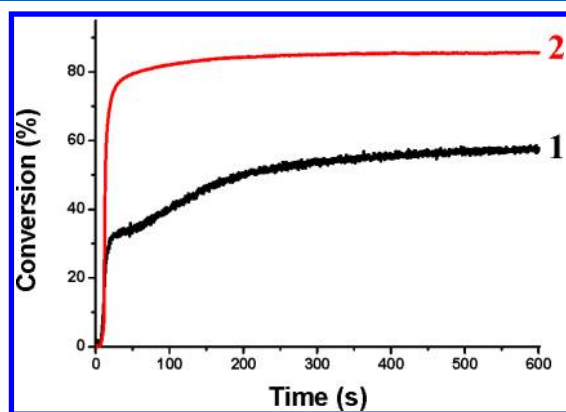


Figure 3. Photopolymerization profiles of a TMPTA/DVE-3 blend (50%/50%) using the PM/Iod1 initiating system (0.2%/3% w/w): (1) conversion of the acrylate functions and (2) conversion of the vinyl ether functions. No polymerization is observed when using PM or Iod1 alone, demonstrating that the combination of both of them is required. Diode laser exposure $\lambda = 473$ nm; in laminate.

also Figure 3 in the SI.) The conversion of the vinyl ether functions in the TMPTA/DVE-3 blend remains excellent: $\sim 85\%$ compared with that measured for the final conversion of neat DVE-3 ($\sim 100\%$; Figure 2). The TMPTA conversion reaches about 55% . In neat TMPTA, the final conversion is below 30% . In the TMPTA/DVE-3 blend polymerization, both radical and cationic processes are expected as TMPTA and DVE-3 polymerize by FRP and CP, respectively. These polymerization reactions generate cross-linked polymer networks, as revealed by the mechanical property of the cured material investigated by DSC: two T_g values (-11 and 111 $^{\circ}\text{C}$)

are determined. This can highlight the presence of two different polymer networks. The DVE-3/TMPTA molar ratio has been selected in this article to ensure a very fast polymerization process.

2. Involved Processes and Encountered Mechanisms.

Steady-state experiments support the photosensitization process of the iodonium salt decomposition. Indeed, photolysis experiments (Figure 4) show that, in the absence of iodonium

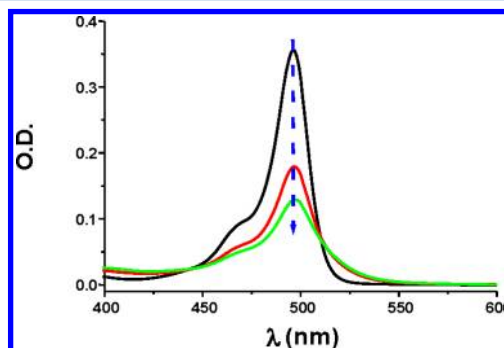


Figure 4. Photolysis of PM/Iod2 in acetonitrile. Diode laser exposure at $\lambda = 473$ nm. The same holds true with Iod1.

salt no photolysis of PM is observed. On the opposite, in the presence of this salt, a clear photolysis occurs: the PM absorption band at 495 nm strongly decreases upon the diode laser exposure. The oxidation of PM by the iodonium salt obviously occurs (eqs 1a and 1b) as supported by the favorable free energy change ΔG (calculated from the Rehm–Weller equation)¹¹ for the ^1PM /iodonium salt electron transfer ($E_{\text{ox}}(\text{PM})^{12} \approx 1.1$ V; $E^*(\text{PM}) \approx 2.47$ eV (from the PM absorption and emission spectra – Figure 1 in the SI); $E_{\text{red}}(\text{Iod1}) = -0.2$ V;^{13b} $\Delta G \approx -1.2$ eV).

ESR spin-trapping experiments were also carried out. The visible-light irradiation of a PM/Iod2 (or Iod1) solution leads to a PBN radical adduct of an aryl radical Ar^{\bullet} (Figure 5, hyperfine coupling constants (hfc's): $a_N = 14.2$ G and $a_H = 2.2$ G in agreement with known data for Ph^{\bullet} itself)¹³ in line with reaction 1b, where Ar_2I^+ stands for Iod1 or Iod2. Under the same conditions, the irradiation of a Iod2 (or Iod1) solution does not generate any free radicals.

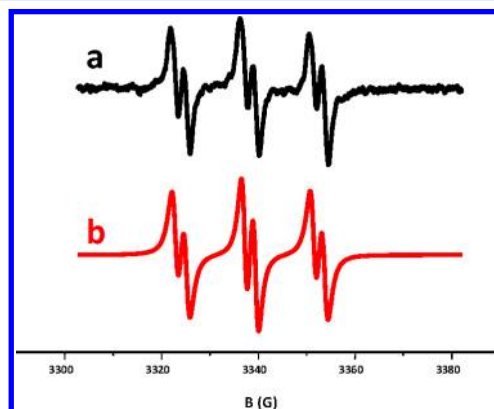


Figure 5. ESR-ST spectra obtained upon irradiation of PM/Iod2 in *tert*-butyl-benzene. PBN is used as a spin-trap agent. Diode laser exposure at $\lambda = 473$ nm: (a) experimental and (b) simulated ESR spectra.

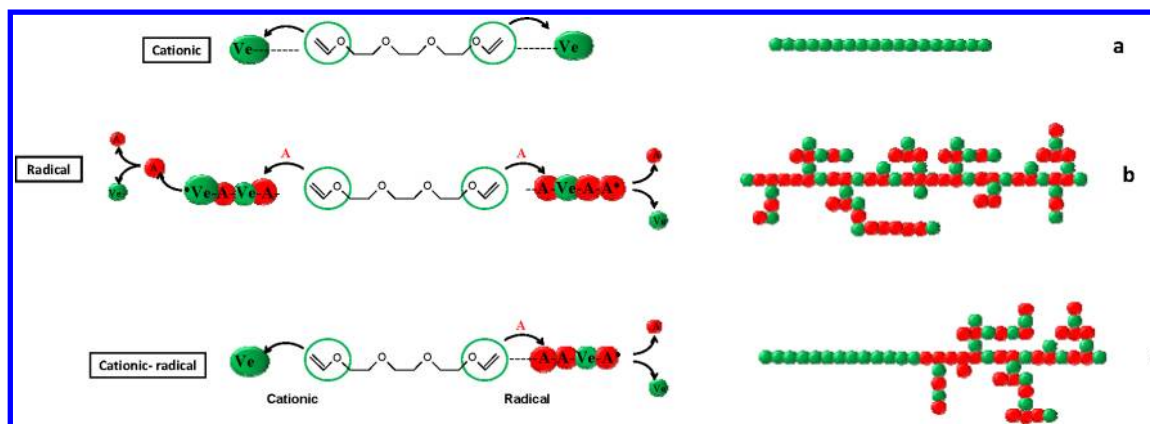
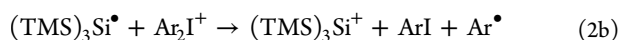
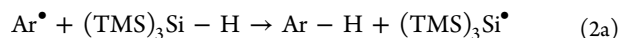


Figure 6. Expected mechanisms for the photopolymerization of TMPTA/DVE-3 blends. (Vinyl ether functions VE are depicted in green and the acrylate functions A are depicted in red.)



In the PM/iodonium salt system, the $\text{PM}^{\bullet+}$ cation radical formed in reactions 1a and 1b is considered as the polymerization initiating structure. In the presence of $(\text{TMS})_3\text{SiH}$, the Ar^\bullet radicals are converted into silyl radicals $(\text{TMS})_3\text{Si}^\bullet$ by a hydrogen abstraction reaction 2a, as already observed elsewhere.^{13b} Contrary to aryl radicals, $(\text{TMS})_3\text{Si}^\bullet$ are easily oxidized by the iodonium salt, leading to the formation of silylium ions (reaction 2b) known as excellent initiating structures for the ring-opening polymerization of epoxy monomers. In the EPOX photopolymerization, this additional source of cationic species renders more efficient the PM/iodonium salt/ $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ three-component system (compared with the PM/iodonium salt couple where only one $\text{PM}^{\bullet+}$ participate to the initiation). For DVE-3, the polymerization process is very fast, and the presence of a silylium is not required.



The possible reactions observed during the photopolymerization of the DVE-3/TMPTA blend are expected to occur according to three different mechanisms (Figure 6). A VE-VE vinyl ether homopolymer can be formed through the CP of the vinyl ether units VE (Figure 6a). An A-VE acrylate/vinyl ether copolymer can also be expected: in such a process (Figure 6b), the phenyl radicals generated from reactions 1a and 1b add to an acrylate unit (A) generating an acrylate radical A^\bullet . This A^\bullet radical is electrophilic and adds not only to another A but also to VE (which is an electron-rich monomer), thus leading to A-VE^\bullet . Vinyl ethers do not lead to a radical homopolymerization: accordingly, A-VE^\bullet will preferably react with A. Because acrylates easily homopolymerize, the formation of $(\text{A})_n\text{-A}^\bullet$ sequences is also expected. In the same way, the addition of Ar^\bullet to VE is also feasible and leads to additional starting radicals Ar-VE^\bullet . Lastly, because DVE-3 is a difunctional vinyl ether monomer, the most probable copolymer structure in the DVE-3/TMPTA network (Figure 6c) is, however, a combination of Figure 6a,b, where one VE unit is involved in the cationic process, whereas the other one proceeds according to a radical pathway: such a behavior leads to a A-VE copolymer containing

long $(\text{VE})_n$ sequences. Therefore, the low T_g (-11°C) is mainly ascribed to the polyvinylether network. (The T_g of polymerized neat DVE-3 is $<30^\circ\text{C}$ as a function of the environment.)¹⁴ The high T_g (111°C) is attributed to the acrylate/vinylether network. The presence of a network having a low T_g allows a high flexibility of the final material at RT. A more refined analysis of the polymer networks is beyond the scope of the present article.¹⁵

CONCLUSIONS

In the present article, pyromethene dye/iodonium salt and pyromethene dye/iodonium salt/silane systems are proposed for an efficient CP of epoxy and vinyl ether monomers. Interestingly, these systems can initiate the photopolymerization of acrylate/vinylether blends. An interesting acrylate/vinyl ether polymer network exhibiting a high conversion for both reactive functions and two T_g values (-11 and 111°C) is thus synthesized. The search for other dyes for efficient polymerization of acrylate/vinyl ether blends and the analysis of the mechanical properties of the synthesized cross-linked polymer materials should deserve to be carried out. Other divinylether monomers can be also investigated to change the final polymer properties (e.g., T_g).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Procedure for the synthesis of PM; absorption and fluorescence spectra of PM; polymerization of EPOX-Si; and polymerization of TMPTA/DVE-3 blends. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jacques.lalevee@uha.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the "Agence Nationale de la Recherche" grant ANR 2010-BLAN-0802. J.L. thanks the Institut Universitaire de France for the financial support. We thank Gautier Schrodj (IS2M) for the T_g determination and Jean Marc Frances (Bluestar Silicones) for the gift of Iod2.

■ REFERENCES

- (1) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012.
- (2) (a) Fouassier, J. P. *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamental and Applications*; Hanser Publishers: New York, 1995. (b) Crivello, J. V. *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed.; Bradley, G., Ed.; New York, 1998. (c) Neckers, D. C.; Jager, W. *UV and EB at the Millenium*; Sita Technology: London, 1999. (d) Dietliker, K. *A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today*; Sita Technology, Ltd.: London, 2002. (e) *Photoinitiated Polymerization*; Belfied, K. D., Crivello, J. V., Eds.; ACS Symposium Series 847; American Chemical Society: Washington, DC, 2003. (f) *Photochemistry and UV Curing*; Fouassier, J. P., Ed.; Research Signpost: Trivandrum, India, 2006. (g) *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*; Allen, N. S., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2010. (h) Yagci, Y.; Hizal, G. *Trends Photochem. Photobiol.* **1999**, *5*, 139–148. (i) Yagci, Y.; Lukac, I.; Schnabel, W. *Polymer* **1993**, *34*, 1130–1133. (j) Dossow, D.; Zhu, Q. Q.; Hizal, G.; Yagci, Y.; Schnabel, W. *Polymer* **1996**, *37*, 2821–2826. (k) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 1059–1065.
- (3) (a) Jones, G., II; Kumar, S.; Klueva, O.; Pacheco, D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8429–8434. (b) Maeda, M. In *Laser Dyes*; Academic Press: New York, 1997.
- (4) (a) Gabe, Y.; Urano, Y.; Kikuchi, K.; Kojima, H.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3357–3367. (b) Arbeloa, T. L.; Arbeloa, F. L.; Arbeloa, I. L.; Garcia-Moreno, I.; Costela, A.; Sastre, R.; Amat-Guerri, F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 315–319.
- (5) (a) Urano, T.; Okumura, E. O.; Sakamoto, K.; Suzuki, S.; Yamaoka, T.; Hara, N.; Fukui, K.; Karatsu, T.; Kitamura, A. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2000**, *13*, 691–695. (b) Suzuki, S.; Alloas, X.; Fouassier, J.-P.; Urano, T.; Takahara, S.; Yamaoka, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *181*, 60–66. (c) Ivan, M. G.; Scaiano, J. C. In *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*; Allen, N. S., Ed.; Wiley, Hoboken, NJ, 2010; pp 478–508.
- (6) Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2621–2629.
- (7) (a) Tordo, P. Spin-Trapping: Recent Developments and Applications. In *Electron Spin Resonance*; Atherton, N. M., Davies, M. J., Gilbert, B. C., Eds.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1998; Vol. 16. (b) Lalevée, J.; Dumur, F.; Mayer, C. R.; Gigmès, D.; Nasr, G.; Tehfe, M. A.; Telitel, S.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4134–4141.
- (8) (a) Tehfe, M. A.; Lalevée, J.; Gigmès, D.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1364–1370. (b) Tehfe, M. A.; Lalevée, J.; Gigmès, D.; Fouassier, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1830–1837.
- (9) (a) Castellanos, F.; Fouassier, J. P.; Priou, D.; Cavezzan, A. (Rhône Poulenc) U.S. Patent 5668192, 16/9/1997. (b) Castellanos, F.; Fouassier, J. P.; Priou, C.; Cavezzan, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 705–713.
- (10) Crivello, J. V. In *Basics of Photopolymerization Reactions*; Fouassier, J. P., Allonas, X., Eds.; Research Signpost: Trivandrum India, 2010; Vol. 2, pp 101–118.
- (11) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- (12) From cyclic voltammetry experiments in acetonitrile.
- (13) (a) *Landolt-Bornstein: Magnetic Properties of Free Radicals*; Fischer, H., Ed.; Springer Verlag, Berlin, 2005, Vol. 26d. (b) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10191–10195.
- (14) Bongiovanni, R.; Malucelli, G.; Sangermano, M.; Priola, A. *Macromol. Symp.* **2002**, *187*, 481–492.
- (15) As suggested by a reviewer, monofunctional vinyl ether and acrylate monomers can be interesting in order to get linear copolymers for SEC analysis.

CHAPITRE III : DES MOLÉCULES AROMATIQUES UTILISÉES COMME NOUVEAUX SYSTÈMES AMORCEURS DE PHOTOPOLYMÉRISATION CATIONIQUE

1- INTRODUCTION

Ces dernières années la recherche de nouveaux photoamorceurs absorbant dans le visible a retenu une grande attention [40]. Dans le chapitre précédent, des colorants ont été utilisés pour développer la polymérisation cationique dans le visible. **Dans ce chapitre, d'autres composés absorbant également dans le visible vont être employés : des structures aromatiques. Nous allons voir si elles peuvent sensibiliser un sel d'iodonium et donc amorcer une polymérisation cationique.** L'ajout d'un additif (le N-vinylcarbazole : NVK) dans ces systèmes sera également étudié. Plusieurs familles de molécules possédant des structures π vont être analysées :

- des dérivés de cétones aromatiques ;
- des structures de type donneur- π -accepteur ;
- des dérivés pyréniques.

L'utilisation de ces molécules comme photoamorceur de polymérisation cationique a donné lieu à trois publications, montrant l'approche originale de ce sujet.

Ce chapitre va compter trois parties, la première va porter sur les propriétés d'absorption d'une famille de colorant : les dérivés de cétones aromatiques. La seconde montrera le comportement en photopolymérisation des couples donneur- π -accepteur/sel d'iodonium dans un monomère di-fonctionnel : le divinyl éther (DVE-3). Enfin, la dernière partie va traiter de l'utilisation particulière des dérivés pyréniques en tant que sensibilisateur pour la polymérisation de monomères époxy dans des conditions douces d'irradiation (lampe halogène : $I = 10 \text{ mW.cm}^{-2}$). Pour la notation, Ar_2I^+ représentera comme précédemment l'Iod.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, la spectroscopie infrarouge, d'absorption UV-visible, de fluorescence, et de résonance paramagnétique électronique (RPE spin-trapping).

2- PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION ET DE FLUORESCENCE DES DÉRIVÉS DE CÉTONES AROMATIQUES

Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma II-11**. Les différentes molécules ont été synthétisées par le Dr. Frédéric Dumur à l'institut de chimie radicalaire de Marseille (ICR).

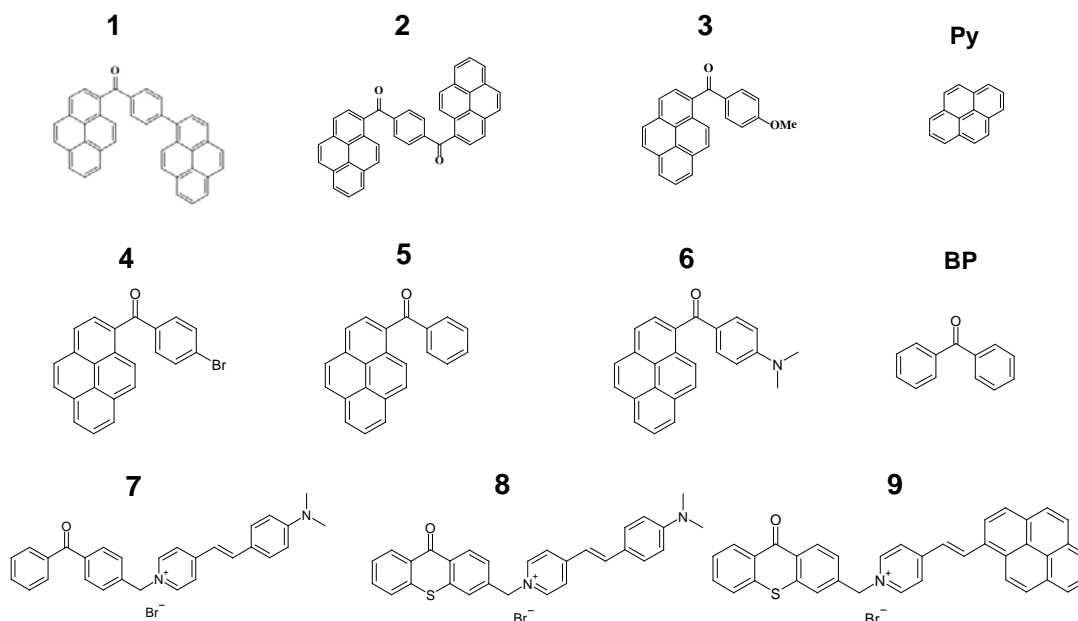


Schéma II-11 : Structures des composés étudiés.

a) L'absorption

Les composés de **1** à **6** possèdent de bonnes propriétés d'absorption de 200-420 nm, pour les composés **7-9** des spectres d'absorption allant jusqu'à 600 nm ont été observés (**Figure II-7**). De hauts coefficients d'extinction molaires sont relevés (*e.g.* $4,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 350 nm pour **6**). Ces valeurs peuvent être comparées à celle de la benzophénone (BP) pour laquelle un faible coefficient est noté ($120 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 340 nm). De même, pour le pyrène (Py) le coefficient est de $5,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 333 nm. À 395 nm, un bon décalage des spectres d'absorption des molécules

de **1-9** vers le visible est observé. Les valeurs de coefficients d'extinction molaire à cette longueur d'onde sont regroupées dans le **Tableau II-2**. Les dérivés de cétones aromatiques présentent clairement de meilleures propriétés d'absorption à 395 nm que Py et BP (respectivement $\epsilon_{395\text{ nm}} < 500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $< 10\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La partie cétone des différents composés a une faible influence sur les propriétés d'absorption. Pour les molécules **8** et **9**, un épaulement à 370 nm est visible (**Figure II-7d**), ceci correspond à l'absorption du groupement thioxanthone.

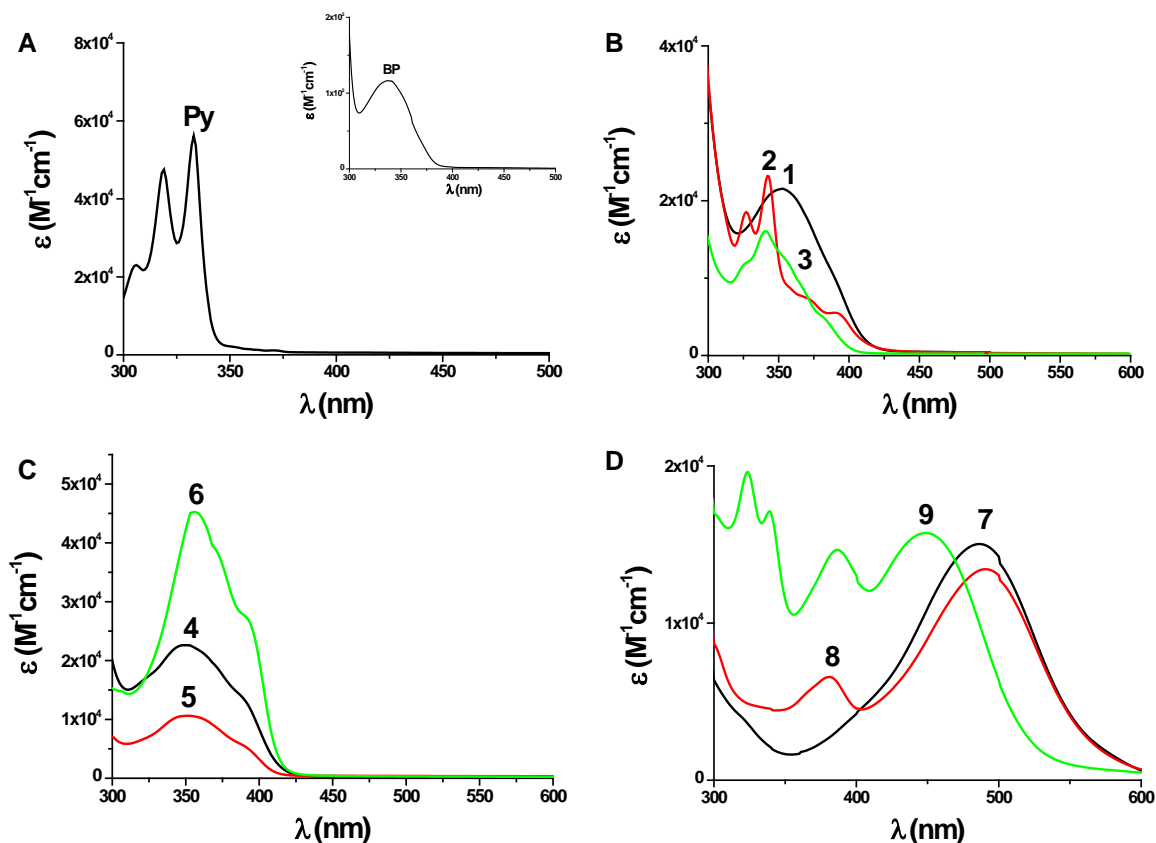


Figure II-7: Spectres d'absorption UV-visible des cétones aromatiques ; **A)** dans l'acétonitrile; **B)** et **C)** le toluène **D)** mélange acétonitrile/toluène (50/50).

Tableau II-2 : Propriétés d'absorption des cétones aromatiques à 395 nm.

Composés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Py	BP
$\epsilon_{395\text{nm}} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) 10^3$	8	5	1,8	1,1	4,4	25	3,7	5	13,8	< 0,5	< 0,01

Il a été montré que le squelette des cétones aromatiques influençait les propriétés d'absorption. Par la suite, les propriétés de fluorescence ont également été étudiées [41].

b) La fluorescence

Les propriétés de fluorescence sont reportées dans le **Tableau II-3**, pour les molécules **1-6** et le pyrène. La fluorescence se produit suite à l'absorption d'un photon ; lorsque la molécule passe d'un état excité vers l'état fondamental ($S_1 \rightarrow S_0$, voir **Partie I, Chapitre I**). Ces propriétés dépendent fortement de la nature et de la structure chimique de la molécule irradiée. Dans le **Tableau II-3**, le Py possède un haut rendement de fluorescence qui est déjà connu (0,72 [42]), par contre pour les dérivés de cétone aromatique il est beaucoup plus faible ; *e.g.* $\Phi_f \sim 0,05$; 0,004 et 0,008 pour **1**, **2** et **3** respectivement. Pour les cétones aromatiques, les propriétés de fluorescence sont souvent complexes et difficiles à prédire. Toutefois, plusieurs aldéhydes et cétones aromatiques (*e.g.* benzophénone, anthrone, 1- et 2-naphtaldéhyde) possèdent une faible transition $n \rightarrow \pi^*$ conduisant à un faible rendement de fluorescence [43]. Par exemple, la molécule **2** comporte deux cétones, son rendement de fluorescence est donc très bas ($\Phi_f \sim 0,004$).

Tableau II-3 : Propriétés de fluorescence Φ_f des cétones aromatiques dans l'acétonitrile.

<i>Composés</i>	1	2	3	4	5	6	Py
Φ_f	0,05	0,004	0,008	0,2 – 0,5			0,72

Les propriétés d'absorption d'une famille de molécules ayant de structures π ont été présentées dans ce premier point. Nous nous sommes intéressés à la capacité qu'ont ces composés à amorcer la polymérisation cationique en combinaison avec les sels d'iodonium. Globalement une excellente performance a été trouvée. Ces résultats ne seront pas présentés ici plus en détails, ils ont été reportés dans notre publication [44]. De plus, les mécanismes réactionnels sont proches de ceux obtenus sur les composés étudiés dans les points suivants.

3- DES STRUCTURES DE TYPE DONNEUR- π -ACCEPTEUR POUR LA PHOTOPOLYMERISATION DU DVE-3

Ici, des molécules de type donneur- π -accepteur (des dérivés de thiophène : **TH**) vont être étudiées pour amorcer la photopolymérisation cationique du DVE-3 à 532 nm (**Schéma II-12**). En effet, la polymérisation cationique dans le vert est particulièrement difficile.

Ces molécules ont été synthétisées dans l'équipe du Dr. Christophe Detrembleur (université de Liège - Belgique).

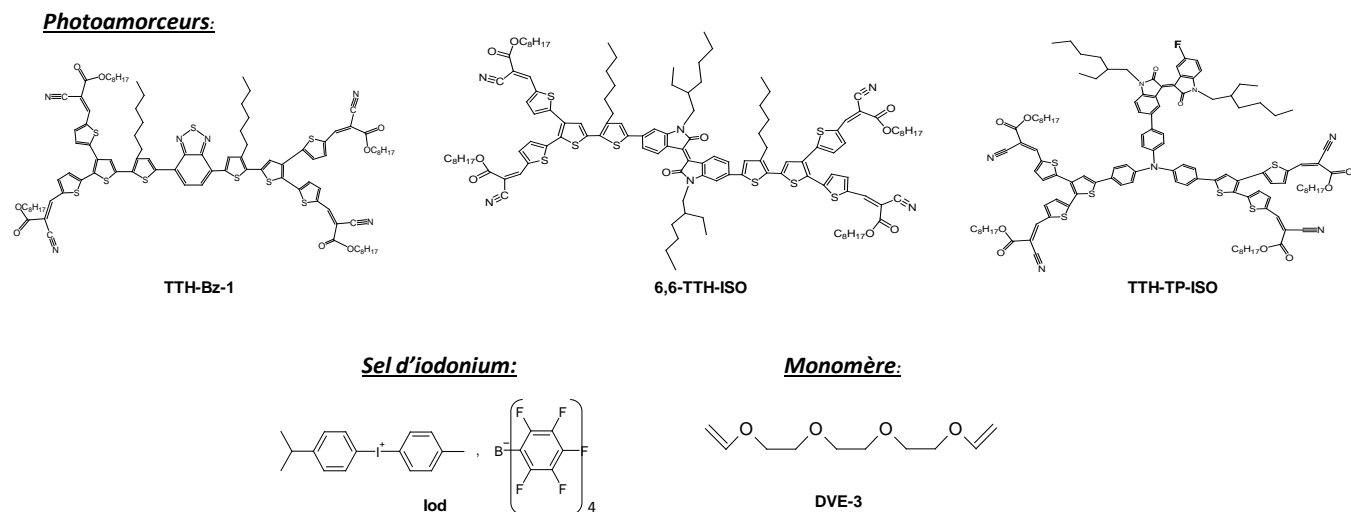


Schéma II-12 : Structures des composés étudiés.

a) Polymérisation du DVE-3

Comme montré sur la **Figure II-8**, les couples **TH/Iod** permettent une bonne polymérisation du DVE-3 à 532 nm en laminé. Par exemple, avec le couple **TTH-Bz-1/Iod**, une excellente polymérisation du vinyle éther est notée (**Figure II-8A**, courbe b avec une conversion finale de $\sim 70\%$) (**Figure II-8A**). De plus, la consommation de la fonction vinyle éther ($1570\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$) avant et après polymérisation est bien visible sur la **Figure II-8B**. L'efficacité des **TH** diminue de la façon suivante : **TTH-Bz-1** > **TTH-TP-ISO** > **6,6'-TTH-ISO** avec respectivement 70%, 65% et 40% de conversion finale. Cette efficacité est gouvernée par la capacité que les **THs** ont à décomposer le sel d'iodonium. De manière remarquable, en utilisant une LED émettant à 514 nm (très faible intensité de 15 mW.cm^{-2}) une bonne conversion (55%) est observée en 600 secondes d'exposition lumineuse pour le couple **TTH-Bz-1/Iod**. Évidemment, aucune polymérisation n'est observée lorsque le **TH** et l'**Iod** sont utilisés seuls.

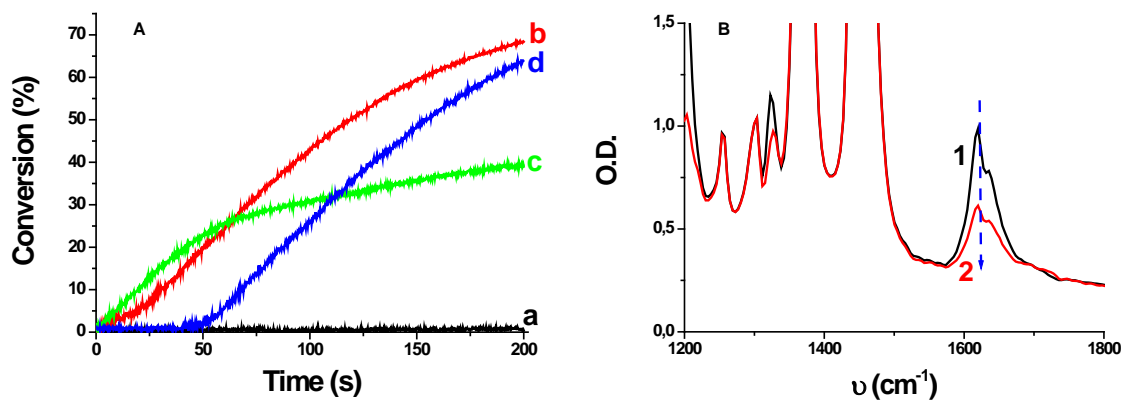


Figure II-8: A) Cinétiques de photopolymérisation du DVE-3 en utilisant différents systèmes photoamorceurs: a) Iod (2% w/w); b) **TTH-Bz-1**/Iod (0,2%/2% w/w); c) **6,6'-TTH-ISO**/Iod (0,2 %/2% w/w); d) **TTH-TP-ISO**/Iod (0,2%/2% w/w); irradiation avec la diode laser 532 nm; B) Spectre IR de la polymérisation du DVE-3 en présence de **TTH-TP-ISO**/Iod (0,2%/2% w/w); irradiation de t=0 (1) à t=200 s (2); en laminé.

b) Quenching de fluorescence

La **Figure II-9** représente le quenching de fluorescence du composé **TTH-TP-ISO** par le sel d'iodonium dans un mélange acétonitrile/toluène. L'état excité (S_1) du **TH** est quenché par l'Iod, l'interaction $^1\text{TTH-TP-ISO}/\text{Iod}$ est caractérisée par un coefficient de Stern-Volmer de $67,6 \text{ M}^{-1}$. En utilisant cette dernière équation, il est possible de déterminer la constante de quenching (k_q) connaissant la durée de vie de l'état excité (τ) du **TH**. Ainsi une valeur très élevée de k_q est relevée ($1,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), avec une durée de vie de l'état excité singulet : $\tau_{(\text{TTH-TP-ISO})} = 4,5 \text{ ns}$. Cette valeur de constante de vitesse est proche de la constante de vitesse de diffusion montrant l'efficacité de la réaction entre les deux composés.

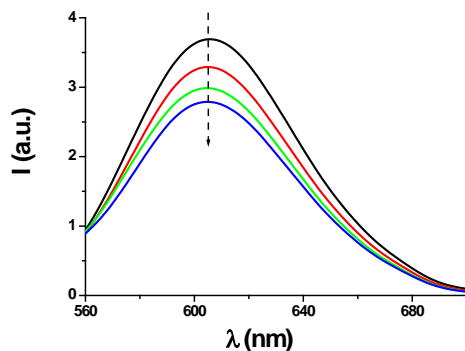


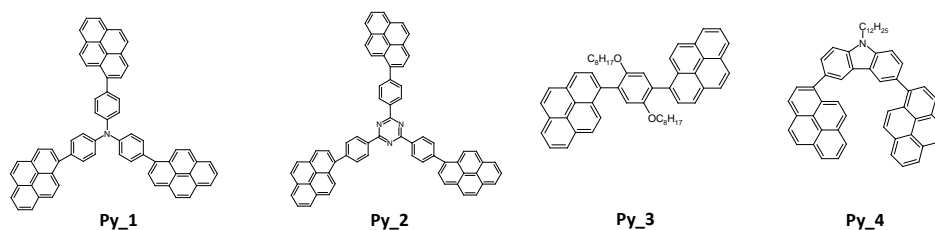
Figure II-9: Quenching de fluorescence de $^1(\text{TTH-TP-ISO})$ par l'Iod dans un mélange acétonitrile/toluène (50/50).

Dans cette deuxième partie, des structures π (thiophènes) ont permis une très bonne photopolymérisation du DVE-3 en laminé et en présence du sel d'iodonium. Dans ce qui suit, d'autres molécules π vont être employées pour la polymérisation de l'EPOX dans des conditions douces d'irradiation [45].

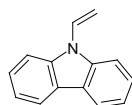
4- UTILISATION DE DÉRIVÉS PYRÉNIQUES POUR LA PHOTOPOLYMERISATION DE L'EPOX DANS DES CONDITIONS DOUCES D'IRRADIATION

Dans cette dernière partie, des dérivés pyréniques vont être utilisés pour amorcer la polymérisation de l'EPOX à l'aide d'une lampe halogène. Les lampes utilisées dans ce chapitre sont en effet bon marché et peuvent être à la disposition d'une large gamme d'utilisateur, car elles sont disponibles par exemple en grande surface. Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma II-13**. Les pyrènes ont été synthétisés par le Dr. Frédéric Dumur (ICR - Marseille).

Photoamorceurs:

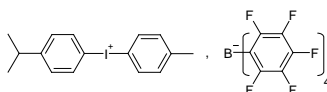


Additif:



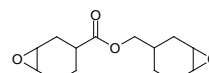
NVK

Sel d'iodonium:



Iod

Monomère:



EPOX

Schéma II-13 : Structures des composés étudiés.

a) Cinétiques de photopolymérisation

Ces dérivés pyréniques ont des coefficients d'extinction molaires à 400 nm largement supérieurs au pyrène (**Tableau II-4** : *e.g.* $\epsilon_{(\text{Py}_2)} \sim 3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ vs. $\epsilon_{(\text{Py})} < 450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ces structures de pyrène, mais également les dérivés de cétone aromatiques et les composés de type

donneur- π -accepteur, sont très efficaces pour amorcer la polymérisation radicalaire du TMPTA en présence d'un halogénure d'alkyle et d'une amine [41,44,45]. Ces résultats ne seront pas présentés plus en détails.

La photopolymérisation cationique de l'EPOX dans des conditions douces d'irradiation est représentée dans la **Figure II-10**. Aucune polymérisation de l'EPOX n'est observée lorsqu'il y a seulement le sel d'iodonium ou un dérivé pyrénique dans la formulation. En présence de l'Iod, plusieurs dérivés pyréniques conduisent à une bonne efficacité de polymérisation. Par exemple, pour les couples **Py_2**/Iod et **Py_4**/Iod les conversions finales sont respectivement de 55% et 40% après 200 secondes d'irradiation avec une lampe halogène. L'ajout d'un additif (NVK) dans le système amorceur deux composants (**Py_4**/Iod) permet d'augmenter considérablement la conversion finale à 75% (courbe 5). Un suivi cinétique de la consommation de la double liaison du NVK au cours de la polymérisation a également été réalisé [44]. Une autre étude de photopolymérisation cationique a été faite en présence d'un sel de sulfonium, des comportements similaires à ceux observés avec le sel d'iodonium ont été obtenus.

Tableau II-4 : Propriétés d'absorption des dérivés pyréniques (solvant = toluène) et du pyrène (acétonitrile/toluène : 50/50) à 400 nm.

Composés	Py_1	Py_2	Py_3	Py_4	Py
$\epsilon_{400nm} (M^{-1}cm^{-1}) 10^{-4}$	1	3,5	~ 0,35	~ 0,35	< 0,045

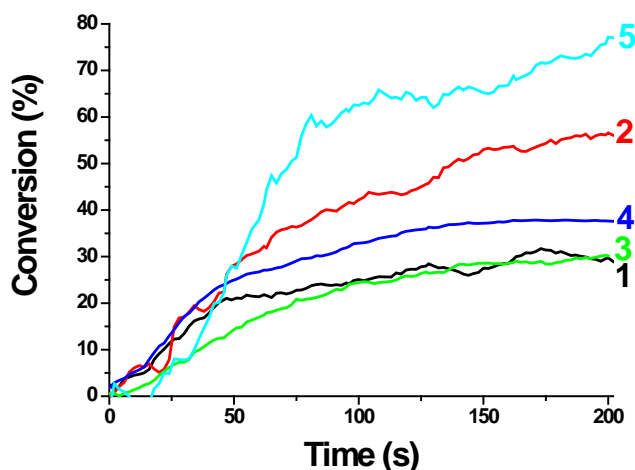


Figure II-10: Cinétiques de photopolymérisation de l'EPOX sous air, en présence de : 1) **Py_1**/Iod (0,2%/2% w/w); 2) **Py_2**/Iod (0,2%/2% w/w); 3) **Py_3**/Iod (0,2%/2% w/w); 4) **Py_4**/Iod (0,2%/2% w/w); 5) **Py_4**/Iod/NVK (0,2%/2%/2% w/w). Irradiation avec la lampe halogène.

b) Mécanismes réactionnels

Comme cela a été montré dans la **Chapitre II** de cette **Partie II**, pour un système amorceur deux composants (photoamorceur **PA**/Iod), c'est le radical cation du **PA** qui va amorcer la polymérisation (**Schéma II-14**). Les radicaux aryles Ar^\bullet issus de la décomposition du sel d'iodonium ont toujours été détectés en RPE spin-trapping pour l'ensemble des couples **PA**/Iod étudiés dans ce chapitre. En utilisant le **PA** ou l'Iod seul, aucun radical n'a été observé après irradiation lumineuse. En présence de l'additif, ces radicaux aryles vont s'ajouter sur le NVK pour former le radical Ar-NVK^\bullet . Celui-ci, riche en électrons, va facilement être oxydé par le sel d'iodonium et produira le cation Ar-NVK^+ , qui lui-même, amorcera la polymérisation de l'EPOX (**Schéma II-14**). Dans le cas du système amorceur trois composants, l'additif permet aussi de former un cycle oxydatif régénérant à nouveau le **PA** après exposition lumineuse. Le comportement photocatalytique des dérivés pyréniques a pu être mis en évidence grâce à l'utilisation de différentes techniques de caractérisation (photolyse stationnaire, RPE).

Pour la polymérisation du DVE-3, les radicaux Ar^\bullet formés vont s'ajouter sur la fonction vinyle éther et former un radical Ar-VE^\bullet riche en électrons (9a). Celui-ci sera à son tour oxydé par Ar_2I^+ donnant un cation (Ar-VE^+) capable d'amorcer la polymérisation du DVE-3 (9b).

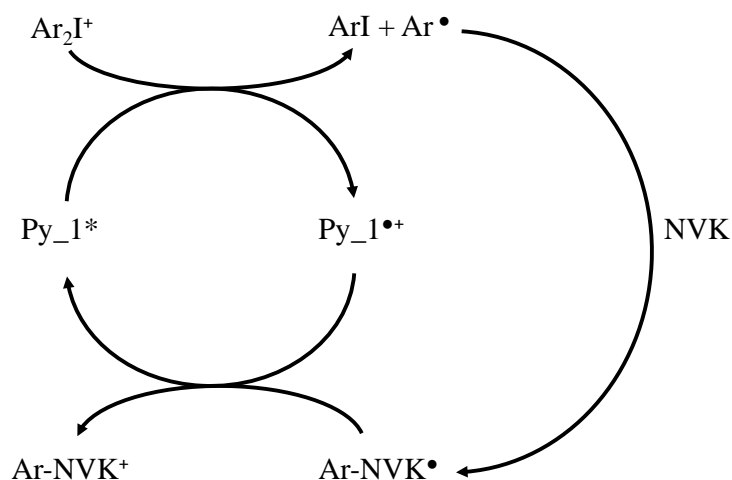


Schéma II-14 : Cycle oxydatif permettant la formation de l'espèce Ar-NVK^+ pour amorcer une polymérisation cationique.

5- CONCLUSION

Plusieurs familles de molécules ayant une structure π ont été étudiées. Ces composés sont très réactifs pour amorcer la polymérisation cationique sous irradiation en présence d'un sel d'iodonium. L'ensemble de ces molécules aromatiques présentent une excellente réactivité pour la polymérisation cationique (EPOX, EPOX-Si, DVE-3) et radicalaire (TMPTA) dans différentes conditions d'irradiation.

Ainsi, des systèmes photoamorceurs construits sur un système π possédant : i) d'excellentes propriétés d'absorption dans le visible et étant ii) très réactifs dans des conditions douces d'irradiation ont pu être développés.

Le mécanisme réactionnel général a pu être déterminé grâce à des expériences de RPE spin-trapping, photolyse,... Pour des raisons de clarté du manuscrit, seulement une partie des résultats obtenus est présentée dans ce chapitre.

Le chapitre qui va suivre va s'orienter sur un système amorceur étant à la fois réactif pour une polymérisation thermique (à température ambiante) et une photopolymérisation. Un tel caractère (thermique/photochimique) n'avait jamais été observé.

CHAPITRE IV : LE SQUELETTE 1,3-BIS(DICYANOMÉTHYLÈNE)INDANE UTILISÉ COMME (PHOTO)AMORCEUR DE POLYMÉRISATION CATIONIQUE

1- INTRODUCTION

La recherche de nouveaux amorceurs ou photoamorceurs a fait l'objet de nombreux travaux [4,7,11a,11c,46]. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la structure d'une molécule : le 1,3-bis(dicyanométhylène)indane qui sera utilisé pour amorcer la polymérisation cationique avec et sans lumière. Cette molécule jouera le rôle d'un acide fort (AH) car elle possède une structure anionique (A^-) très stable qui lui permet de se déprotoner de manière originale.

Ce composé doit donc être capable :

- i) d'amorcer la polymérisation cationique par ouverture de cycle (ROP) à température ambiante,
- ii) d'amorcer une polymérisation radicalaire et/ou cationique en présence d'un sel d'iodonium (Iod) sous lumière visible,
- iii) de permettre la synthèse d'une paire d'ions $A^-Ar_2I^+$ capable d'absorber vers de grandes longueurs d'ondes, car A^- est aussi un excellent chromophore.

Ainsi, un monocomposant (A-H) neutre pouvant être utilisé comme amorceur direct de polymérisation thermique (à TA) par ouverture de cycle est proposé. Deux autres amorceurs **CN_1** et **CN_2** seront étudiés, respectivement le 1,3-bis(dicyanométhylène)indane et le 1-(dicyanométhylène)-3-indanone (**structures données dans le Schéma II-15**). En effet, ces composés possèdent des groupements attracteurs d'électrons : les dicyanométhylènes. Ceux-ci confèrent une faible énergie à la liaison C-H du carbone 2 (entouré en pointillé dans le **Schéma II-15**) et stabilisent fortement l'anion (A^-) formé. Le composé **CN_3** est un composé modèle dans cette étude, n'ayant pas d'hydrogène labile en position 2.

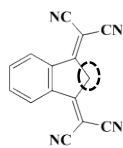
CN_1 (A-H) et **CN_2** seront utilisés comme amorceur de polymérisation thermique (à TA) d'un époxy. Une polymérisation cationique induite par la lumière visible ($\lambda = 532 \text{ nm}$; intensité = 100 mW.cm^{-2}) utilisant la forme basique (A^- : comme chromophore/sensibilisateur)

avec un sel d'iodonium sera aussi présentée. Le mécanisme photochimique sera établi à l'aide des techniques suivantes : RPE spin-trapping, photolyse, voltammétrie cyclique et spectroscopie de fluorescence.

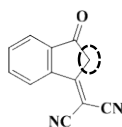
2- LE CN_1 COMME AMORCEUR DE POLYMÉRISATION CATIONIQUE À TA

Les composés étudiés sont représentés dans le **Schéma II-15**. Les composés ont été synthétisés par le Dr. Frédéric Dumur (ICR-Marseille).

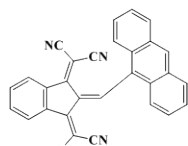
Amorceurs:



CN_1

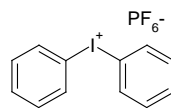


CN_2



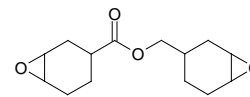
CN_3

Sel d'iodonium:



Iod1

Monomère:



EPOX

Schéma II-15 : Structures des composés étudiés.

a) La polymérisation de l'EPOX sous irradiation

L'utilisation de **CN_1** seul dans l'EPOX conduit à une polymérisation rapide à température ambiante. Une conversion finale de ~ 45% est obtenue (**Figure II-11A**). La formation d'un réseau polyéther est bien mise en évidence à 1080 cm⁻¹ (**Figure II-11B**). En laissant la formulation **CN_1**/EPOX à TA pendant 12 heures, un polymère entièrement réticulé est finalement formé, ceci montre que la réaction de polymérisation se poursuit lentement lors d'un stockage prolongé.

Cet amorceur est également capable d'amorcer la polymérisation d'autres monomères à température ambiante tel que l'EPOX-Si. Par contre **CN_2** et **CN_3** sont très stables dans les différents monomères époxy et ne conduisent pas à la formation d'un polymère. Dans ce qui suit, le mécanisme réactionnel expliquant la réactivité de **CN_1** sera traité.

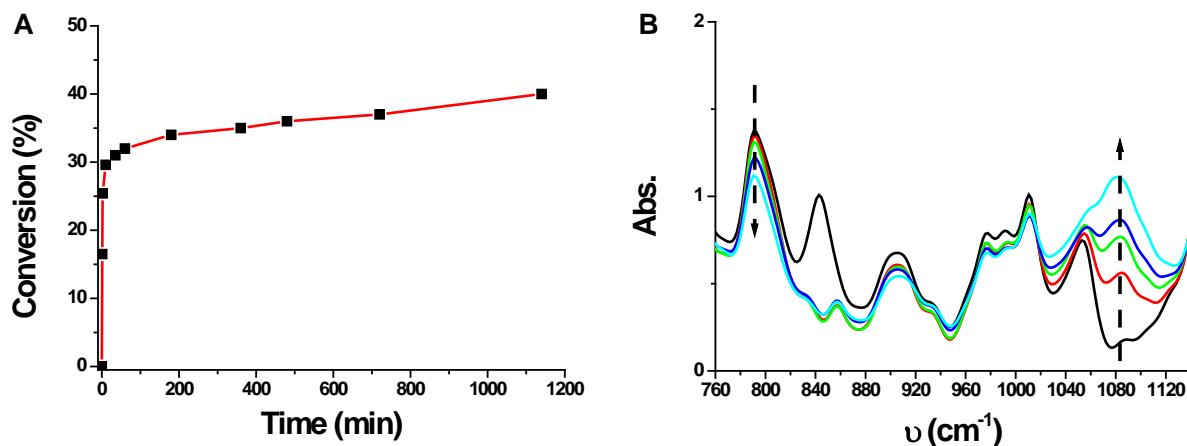


Figure II-11: A) Cinétiques de polymérisation de l'EPOX à température ambiante (TA) en utilisant le CN_1 (2% w/w); B) Spectre IR du suivi de la polymérisation.

b) Mécanisme réactionnel de CN_1

Pour une meilleure compréhension du mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle, une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) a été réalisée [47]. Cette dernière a montré que seule la forme basique (A^- : **Schéma II-16**) était présente dans un milieu protique. Seul un hydrogène est observé à 5,71 ppm, supposant la formation de l'anion A^- de CN_1.

Les analyses RMN confirment les résultats de pH métrie, pour $[CN_1] = 4 \cdot 10^{-3} M$ le pH = (2,5 +/- 0,1) ce qui est attribué au pH d'un acide fort ($pH = -\log [AH] = 2,4$). Ceci est également en accord avec les spectres d'absorption UV-visible de AH et de A^- . En effet, dans des solvants non polaires et aprotiques (toluène, *tert*-butylbenzène), il n'existe que la forme acide (AH), l'absorbance de cette espèce est à $\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$, $\epsilon_{350 \text{ nm}} \sim 30\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**Figure II-12**, courbe a). Dans des solvants protiques (eau et acétonitrile), la solution de CN_1 devient bleue et seulement la forme anionique (A^-) est détectée avec une absorbance à $\lambda_{max} = 580 \text{ nm}$ (**Figure II-12**, courbe b). Un tel comportement a été récemment publié [48]. Le proton libéré est capable d'amorcer la polymérisation cationique de l'EPOX (AH et M sont respectivement associés à CN_1 et à l'EPOX : réactions 10-12). La présence des deux fonctions dicyanovinyles stabilise fortement la charge négative (A^-) conduisant à une libération de H^+ très favorable.



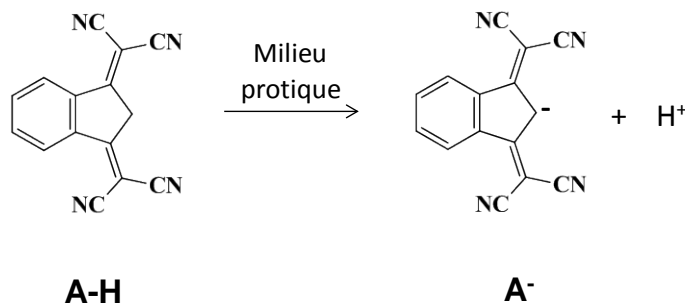


Schéma II-16 : CN_1 en milieu protique.

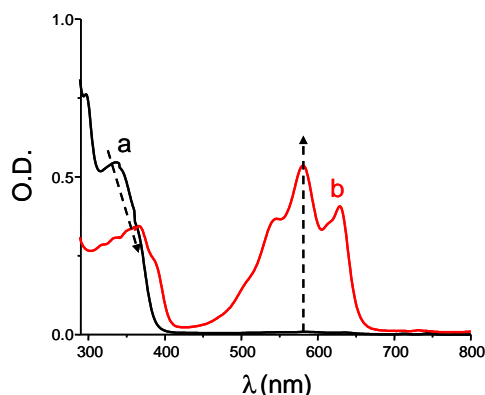


Figure II-12: Spectres d'absorption UV-visible du **CN_1** (2.10^{-5} M): a) dans le *tert*-butylbenzène et b) dans un mélange acétonitrile/eau (0,5 M en eau).

Par ailleurs, le calcul des orbitales moléculaires (HOMO) montre une faible charge négative pour l'anion (A^-) de -0,12e ce qui met en évidence une forte délocalisation de la charge négative. La forme A^- est très stable, par conséquent la polymérisation cationique amorcée par H^+ n'est pas inhibée par cette forme (A^-).

Pour **CN_2**, la présence d'un groupement carbonyle est moins favorable que le groupement dicyanovinyle. En effet, la charge négative de l'anion produit est de -0,19e, ce qui montre que la forme basique de ce composé et la coupure de la liaison A-H sont un peu moins favorables (la forme A^- est ainsi moins stabilisée pour **CN_2** que pour **CN_1**). Les HOMO de l'anion formé par **CN_1** et **CN_2** sont représentées dans le **Schéma II-17**. L'anion de **CN_1** est plus délocalisé que celui de **CN_2**. Le **CN_3** utilisé ici comme composé modèle ne possède

aucun proton en position 2, donc cette structure n'est pas capable de se déprotoner et de jouer le rôle d'acide fort.

Tous ces résultats montrent de fortes différences entre **CN_1**, **CN_2** et **CN_3**. Ils permettent d'expliquer pourquoi les composés **CN_2** et **CN_3** ne sont pas capables d'amorcer une polymérisation cationique: ils n'ont pas le comportement d'un acide fort.

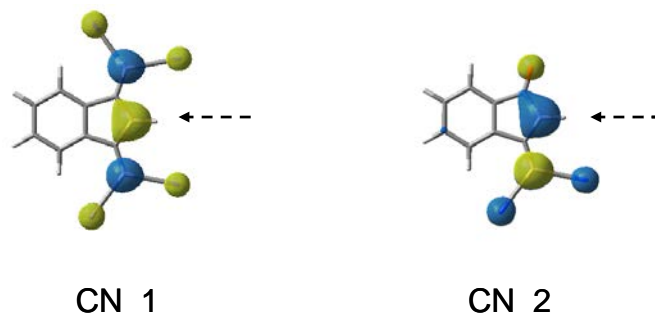


Schéma II-17: L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) de l'anion (A^-) associé aux **CN_1** et **CN_2**. Le carbone 2 est indiqué par la flèche en pointillé.

Dans le point suivant, le **CN_1** sera utilisé pour amorcer la polymérisation cationique sous lumière visible en présence d'un sel d'iodonium. En effet, on peut voir sur la **Figure II-12** que A^- est un excellent chromophore absorbant dans le visible.

3- LE PROCESSUS D'ACTIVATION PHOTOCHEMIQUE

a) La photopolymérisation cationique

Sous irradiation lumineuse à 532 nm, le couple **CN_1**/Iod1 permet la polymérisation de l'EPOX. La conversion finale est meilleure que celle obtenue avec **CN_1** en absence de lumière (**Figure II-13A**, courbe 1 vs. courbe 2). Ceci suppose que l'anion (A^-) est capable de photosensibiliser la décomposition du sel d'iodonium. Il jouera le rôle simultané de sensibilisateur (en mode photochimique) mais aussi d'acide fort (en mode thermique). La **Figure II-13B** montre la formation du réseau polyéther et la consommation de la fonction époxy (respectivement à 1080 cm^{-1} et 790 cm^{-1}). Après irradiation sous lumière visible, le film devient bleu ce qui suggère la formation de A^- (à 532 nm A^- possède une forte absorbance ; voir **Figure II-12**, courbe b). Aucune polymérisation n'est observée lorsque l'Iod1 est utilisé seul, car il n'absorbe pas la lumière visible. Ces résultats sont précieux car ils montrent qu'une

polymérisation thermique à température ambiante et photochimique peuvent se produire simultanément.

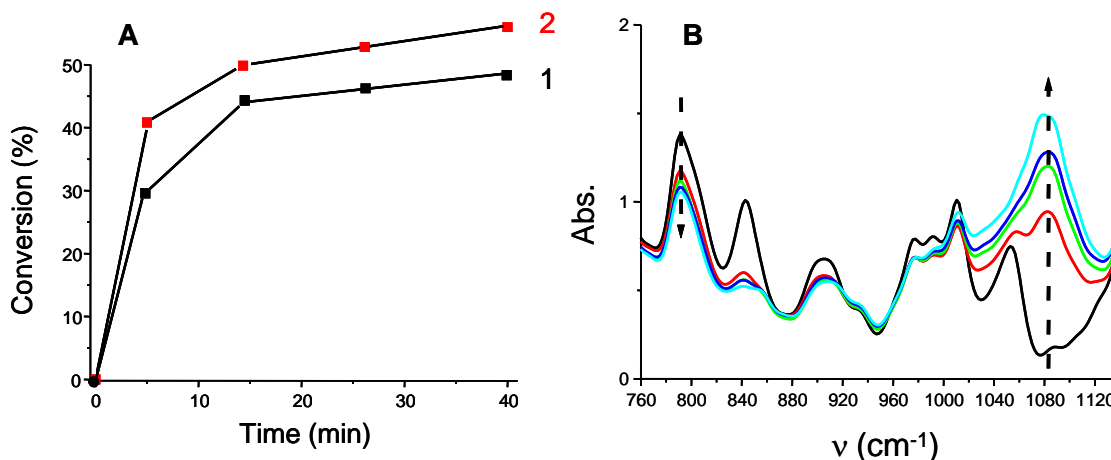


Figure II-13: A) Cinétiques de polymérisation de l'EPOX en utilisant différents systèmes amorceurs : 1) CN_1 (2% w/w) à TA sans irradiation, 2) CN_1/Iod1 (2%/2% w/w) irradié avec une diode laser à $\lambda = 532$ nm ; B) Spectre IR du suivi de la polymérisation de 2.

b) Mécanismes réactionnels

L'énergie libre de la réaction $^1A^-/Iod1$ est favorable; $\Delta G \sim -1,07$ eV avec $E_{red} = -0,2$ V, $E_{ox}(A^-) = 0,7$ V et $E_s = 1,97$ eV (l'énergie de l'état singulet est obtenu en superposant le spectre d'absorbance et de fluorescence de la forme A^- dans l'acétonitrile). Sous irradiation, la réaction $^1A^-/Iod1$ se produit (13-14), formant A^\bullet et Ph_2I^\bullet , ce dernier va se décomposer en Ph^\bullet et $Ph-I$ (15). Le PBN a permis la détection des radicaux phényles (Ph^\bullet) en RPE spin-trapping (15), les valeurs de couplage hyperfins sont : $a_N = 2,2$ G et $a_H = 14,2$ G. Ces radicaux phényles sont d'excellentes structures capables d'arracher un hydrogène à l'EPOX pour ensuite former un cation (16-17), ce qui permet la polymérisation par ouverture de cycle.

En présence de lumière, on a donc un amorçage par la structure $EPOX^+_{(-H)}$ mais aussi par l'acide libéré (cette dernière voie ne nécessite pas d'irradiation). On a donc une réactivité plus élevée avec la lumière que sans, même si la performance est déjà très bonne sans.





4- SYNTHÈSE D'UN NOUVEAU SEL D'IODONIUM PRESENTANT UNE ABSORPTION DANS LE VISIBLE

Précédemment, il a été montré que sous irradiation le contre anion (A^-) de **CN_1** s'obtenait aisément, et qu'il était également capable de décomposer le sel d'iodonium en Ph^\bullet et Ph-I .

Dans ce point, un nouveau sel d'iodonium (NIS) est présenté (**Schéma II-18**): le contre-anion (PF_6^-) du sel d'iodonium commercial est alors échangé par A^- . La synthèse de ce composé est faite suite à un simple échange d'anion, on a donc un composé photosensible. Le NIS possède d'excellentes propriétés d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$) dues à l'anion A^- . Comparé à l'Iod, le NIS a une bien meilleure absorption (**Figure II-14**, spectre 1 vs. 2). Par ailleurs, une photolyse de NIS sous irradiation à $\lambda = 635 \text{ nm}$ met en évidence des points isobestiques à 262, 322, 454 et 660 nm, ce qui indique qu'il se photodécompose avec une réaction principale mais sans aucune réaction secondaire.

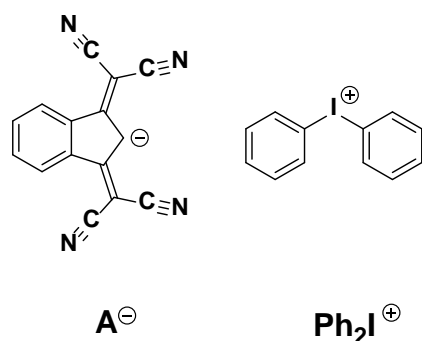


Schéma II-18 : Le nouveau sel d'iodonium proposé (NIS).

En RPE spin-trapping, cette espèce est capable de former facilement des radicaux Ph^\bullet sous irradiation, l'ajout de PBN a permis de détecter ces radicaux (**Figure II-15**) dont les valeurs de couplages hyperfins sont de $a_{\text{N}} = 2,2 \text{ G}$ et $a_{\text{H}} = 14,2 \text{ G}$. Enfin, cette structure est aussi très efficace pour amorcer la polymérisation radicalaire d'acrylates grâce aux Ph^\bullet formés [47]. Ce nouveau sel d'iodonium correspond à la structure ayant le spectre le plus décalé dans le visible reporté jusqu'à présent. Il pourrait être très intéressant pour des polymérisations dans le rouge.

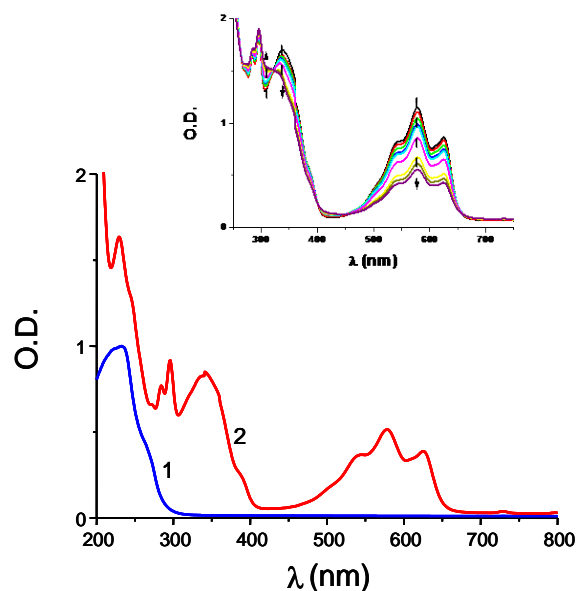


Figure II-14: Spectres d'absorption UV-visible de : 1) Iod1 et 2) NIS dans l'acétonitrile. *Inséré:* photolyse de NIS dans l'acétonitrile irradié avec une diode laser à $\lambda = 635$ nm, de $t = 0$ à 20 min.

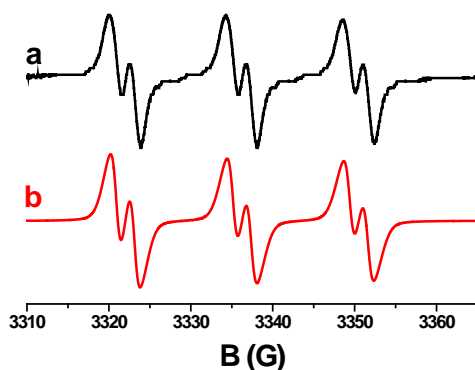


Figure II-15: Spectre RPE de NIS sous irradiation dans le *tert*-butylbenzène (sous N_2). Le α -phényl-N-*tert*-butylnitron (PBN) est utilisé comme agent de capture. Spectres : a) expérimental et b) simulé.

5- CONCLUSION

Dans ce chapitre, le 1,3-bis(dicyanométhylène)indane apparaît comme un nouveau amorceur monocomposant pouvant être utilisé pour amorcer la polymérisation cationique (à TA) de monomères époxy par ouverture de cycle.

Cette structure peut également être utilisée comme chromophore pour former de nouveaux sels d'iodonium qui sont à la fois stables, bien solubles dans les acrylates et caractérisés par de bonnes propriétés d'absorption. Ils seraient aussi plus faciles à manipuler que les systèmes multicomposants, et également capables d'amorcer la polymérisation radicalaire et/ou cationique pour de grandes longueurs d'onde.

Ce concept de formation d'un acide (en milieu protique) et la synthèse d'une paire d'ion impliquant un sel d'iodonium et un chromophore comme contre-anion permettent d'ouvrir de nouvelles voies de recherches.

Dans la dernière partie de cette thèse, le développement de nouveaux systèmes amorceurs utilisés pour la polymérisation radicalaire contrôlée induite par la lumière sera abordé. Ce point correspond encore à un verrou du domaine.

Références :

- [1] Yagci Y., Reetz I., *Progr. Polym. Sci.*, **23**, 1485, **1998**.
- [2] Bi Y., Neckers D.C., *Macromolecules*, **27**, 3683, **1994**.
- [3] Crivello J.V., *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 1, **1984**.
- [4] Fouassier J.P., "Photoinitiation Photopolymerization and photocuring, Hanser Publishers", Munich, New York, **1995**.
- [5] Fouassier J.P., "Radiation curing in Polymer Science and Technology : Fundamentals and Methods" , Eds., Fouassier J.P., Rabek J.F., Elsevier Science Publishers Ltd, London and New York, **1**, 49, **1993**.
- [6] Fouassier J.P., Ed., Research Signpost, "Photochemistry and UV Curing", Trivandrum India, **2006**.
- [7] Crivello J.V., "Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization", 2nd Ed.; Bradley G., New York, **1998**.
- [8] Crivello J.V., "Ring-Opening Polymerization", Brunelle D.J., Ed.; Hanser: Munich, **1993**.
- [9] Yagci Y., Schnabel W., *Macromol. Symp.*, **85**, 115, **1994**.
- [10] Meier K., Zweifei H.J., *J. Radiat. Curing*, **13**, 26, **1986**.
- [11] a) Fouassier J.P., Lalevée J., "Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency", Wiley-VCH.: Weinheim, Germany, **2012**; b) Song K.Y., Ghoshal R., Crivello, J.V., "Photoinitiated Polymerization", ACS Symposium Series, (eds K.D. Belfield and J. Crivello), American Chemical Society, **847**, 253, **2003**; c) Davidson S., "Exploring the Science, Technology and Application of UV and EB Curing", Sita Technology Ltd.: London, UK, **1999**; d) Neckers D.C., "UV and EB at the Millenium", Sita Technology: London, UK, **1999**; e) Scranton A.B., Bowman A., Peiffer R.W., "Photopolymerization: Fundamentals and Applications", Eds.; Washington DC, ACS Symposium Series 673, **1997**; f) Fouassier J.P., Rabek J.F., "Lasers in Polymer Science and Technology: Applications", Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **1990**; g) Pappas S.P., "UV-Curing: Science and Technology", Plenum Press: New York, NY, USA, **1992**.
- [12] a) Crivello J.V., Lam J.H.W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1059, **1979**; b) Crivello J.V., Lee J.L., *Macromolecules*, **14**, 1141, **1981**.
- [13] a) Chatgililoglu C., Guerrini A., Lucarini M., Pedulli G.F., Carrozza P., Da Roit G., Borzatta V., Lucchini V., *Organometallics*, **17**, 2169, **1998**; b) Zaborovskiy A.B., Lutsyk D.S.,

- Prystansky R.E. , Kopylets V.I. , Timokhin V.I , Chatgililoglu C., J. Organomet. Chem., 689, 2912, **2004**.
- [14] Lalevée J., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., Macromolecules, 42, 4464, **2009**.
- [15] Pappas S.P., Pappas B.C., Gatechair L.R., Jilek J.H., Schnabel W., Polymer Photochemistry, 5, 1, **1984**.
- [16] Arsu N., Hizai G., Yagci Y., Macromolecules Reports **1995**.
- [17] Crivello J.V., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 47, 866, **2009**.
- [18] Crivello J.V., J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem, 46, 474, **2009**.
- [19] Durmaz Y.Y., Moszner N., Yagci Y., Macromolecules, 41, 6714, **2008**.
- [20] Jedrzejewska B., Pietrzak M., Paczkowski J., J.Photochem. Photobiol. A, 214, 276, **2010**.
- [21] Lalevée J., Blanchard N., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Macromolecules, 43, 10191, **2010**.
- [22] Lalevée J., El Roz M., Tehfe M.A., Alaaeddine M., Allonas X., Fouassier J.P., J. Photopolym. Sci. Technol., 22, 587, **2009**.
- [23] Lalevée J., Tehfe M.A., Zein-Fakih A., Ball B., Telitel S., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., ACS Macro Letters., 1, 802, **2012**.
- [24] Tehfe M.A., Dumur F., Contal E., Graff B., Morlet-Savary F., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., Polym. Chem., 4, 1625, **2013**.
- [25] Tunc D., Yagci Y., Polym. Chem., 2, 2557, **2011**.
- [26] Yilmaz G., Beyazit S., Yagci Y., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 49, 1591, **2011**.
- [27] Yilmaz G., Iskin B., Yilmaz F., Yagci Y., ACS Macro Letters., 1, 1212, **2012**.
- [28] Lalevée J., Fouassier J.P., Polym. Chem., 2, 1107, **2011**.
- [29] Lalevée J., Morlet-Savary F., Dietlin C., Graff B., Fouassier J.P., Molecules, 19, 15026, **2014**.
- [30] a) Crivello J.V., Sangermano M., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem, 39, 343, **2001**; b) Allen N.S., J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 100, 101, **1996**.
- [31] El Roz M., Lalevée J., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.P., J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 46, 7369, **2008**.
- [32] Thèse Pelletier H. « Modification et photopolymérisation d’huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis d’imprimerie » à l’Institut national polytechnique de Grenoble, France, **2005**.
- [33] Rintoul I., Wandrey C.. Polym., 46, 4525, **2005**.

- [34] Mercier P., Marechal E., « Chimie des polymères synthèses, réactions, dégradations » Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne-Suisse, **1996**.
- [35] Schwalm R., « UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications », Elsevier, Oxford, **2007**.
- [36] a) Lalevée J., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., *46*, 2008, **2008**; b) Lalevée J., Dirani A., El Roz M., Allonas X., Fouassier J.P., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., *46*, 3042, **2008**; c) Tehfe M.A., Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *42*, 8669, **2009**; d) Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *43*, 1364, **2010**; e) Souane R., Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *Macromol. Chem. Phys.*, *211*, 1441, **2010**; f) Tehfe M.A., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., J. Polym. Sci. Part A: Chem, *48*, 1830, **2010**.
- [37] a) Maillard B., Ingold K.U., Scaiano J.C., J. Am. Chem. Soc., *105*, 5095, **1983** ; b) Chatgililoglu C., Guarini A., Guerrini A., Seconi G., J. Org. Chem., *57*, 2207, **1992**; c) Lalevée J., Blanchard N., Graff B., Allonas X., Fouassier J.P., J. Organomet. Chem., *693*, 3643, **2008**.
- [38] Frath D., Azizi S., Ulrich G., Retailleau P., Ziessel R., Org Lett., *13*, 3414, **2011**.
- [39] Fouassier J.P., Burr D., Crivello J.V., J. Photochem. Photobiol. A: Chem., *49*, 317, **1989**.
- [40] a) S.Erdur, G. Yilmaz, D. Goen Colak, I. Cianga, Y. Yagci, *Macromolecules*, *47*, 7296, **2014** ; b) Aydogan B., Gunbas G. E., Durmus A., Toppare L., Yagci Y., *Macromolecules*, *43*, 101, **2010** ; c) Xiao P., Dumur F., Thirion D., Fagour S., Vacher A., Sallenave X., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., Gigmes D., Lalevée J., *Macromolecules*, *46*, 6786, **2013**; d) Xiao P., Frigoli M., Dumur F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., *Macromolecules*, *47*, 106, **2014**; e) Tehfe M.A., Dumur F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., *Macromolecules*, *46*, 3332, **2013**; f) Tehfe M.A., Lalevée J., Telitel S., Contal E., Dumur F., Gigmes D., Bertin D., Nechab M., Graff B., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *45*, 4454, **2012**; g) Tehfe M.A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Graff B., Blanchard N., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *45*, 1746, **2012**; h) Xiao P., Dumur F., Graff B., Fouassier J.P., Gigmes D., Lalevée J., *Macromolecules*, *46*, 6744, **2013**; i) Tehfe M.A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *44*, 8374, **2011**; j) Tehfe M.A., Dumur F., Graff B., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Gigmes D., Lalevée J., *Macromolecules*, *45*, 8639, **2012**; k) Xiao P., Dumur F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., *Macromolecules*, *46*, 7661, **2013**; l) Tehfe M.A., Dumur F., Graff B., Clément J.L., Gigmes D., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., Lalevée J., *Macromolecules*, *46*, 736, **2013**.

- [41] Telitel S., Dumur F., Gigmes D., Graff B., Fouassier J.P., Lalevée J., *Polymer*, *54*, 2857, **2013**.
- [42] Murov S.L., Carmichael I., Hug G.L., “handbook of photochemistry”, New York: Marcel Dekker Inc.; **1993**.
- [43] Valeur B., Berberan-Santos M.N., “Molecular Fluorescence: Principles and Applications, 2nd Edition”, 592, **2012**.
- [44] Telitel S., Dumur F., Faury T., Graff B., Tehfe M.A., Gigmes D., Fouassier J.P., J. Lalevée, *Beilstein J. Org. Chem.*, *9*, 877, **2013**.
- [45] Telitel S., Ouhib F., Fouassier J.P., Jerome C., Detrembleur C., Lalevée J., *Macromol. Chem. Phys.*, *215*, 1514, **2014**.
- [46] a) Dietliker K., “A Compilation of Photoinitiators commercially available for UV today”, Sita Technology Ltd, Edinburgh, London, **2002**; b) “Photochemistry and photophysics of polymer materials”, eds. Allen N. S., Wiley, USA, **2010**.
- [47] Telitel S., Dumur F., Kavalli T., Graff B., Morlet-Savary F., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., *RSC Adv.*, *4*, 15930, **2014**.
- [48] Heo J., Lim C.K., Whang D.R., Shin J., Jeong S.Y., Park S.Y., Kwon I.C., Kim S., *Chem. Eur. J.*, *18*, 8699, **2012**.

PARTIE III : LA PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE

CHAPITRE I : GENERALITES

1- INTRODUCTION

Les photopolymères sont de plus en plus utilisés pour le développement de nouvelles technologies. Les réactions de photopolymérisation en film peuvent produire un réseau polymère rapidement, en seulement quelques secondes d'exposition lumineuse [1]. Toutefois, en photopolymérisation conventionnelle il est impossible de contrôler les propriétés finales d'un polymère telles que l'architecture, la masse molaire et la composition (accès aux copolymères...). Seule la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) permet d'accéder à des structures macromoléculaires bien définies. La PRC par voie thermique est déjà bien implantée dans le domaine académique et aussi bien documentée [2], elle a permis une grande évolution dans le domaine des matériaux. Des utilisations industrielles intéressantes sont aussi à noter. En PRC, il existe différents modes de synthèse, les plus utilisés sont :

- L'« Atom Transfer Radical Polymerization » (ATRP),
- La « Reversible Addition Fragmentation chain Transfer » (RAFT),
- La « Nitroxide Mediated Polymerization » (NMP).

Le développement de ces polymérisations contrôlées/vivantes a constitué une véritable révolution technologique dans le domaine des matériaux. De nombreuses recherches mais aussi développements sont encore attendus. Cette voie de synthèse dénombre plusieurs applications dans les matériaux comme dans les revêtements (verniss protecteurs, ...), les biomatériaux, les composants pour les nanotechnologies... .

2- LES ENJEUX

Cette dernière partie concerne une nouvelle voie de synthèse de polymères réactivables (vivants/contrôlés) par l'utilisation d'une source lumineuse. Cette énergie lumineuse a la particularité d'activer et de réactiver de manière contrôlée et sélective les chaînes polymères. L'avantage du mode photochimique serait de pouvoir réactiver de manière spatialement contrôlée

(uniquement dans les zones irradiées) les chaînes dormantes et ceci à température ambiante. La croissance des chaînes polymères n'aura ainsi lieu que dans les zones irradiées (**Schéma III-1**).

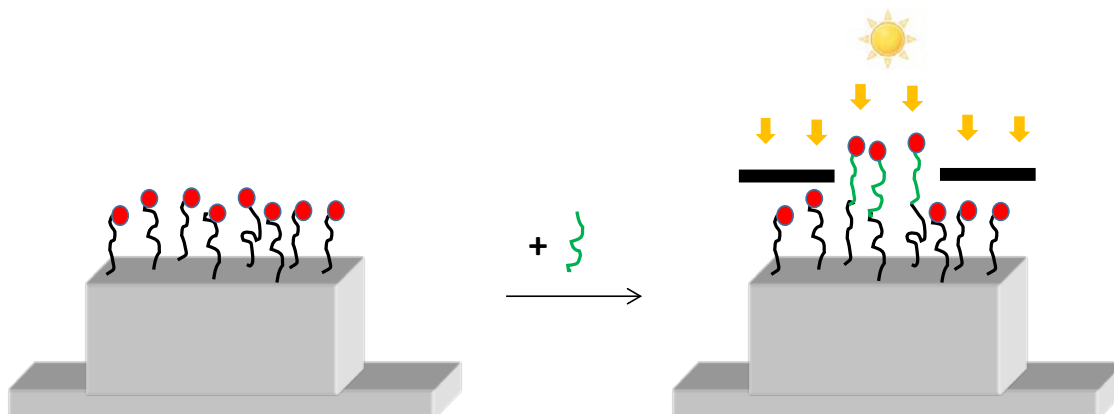


Schéma III-1 : Mécanisme de polymérisation vivante/contrôlée sous irradiation lumineuse.

Cette approche permettra de produire de nouveaux matériaux fonctionnels par un procédé simple et peu énergivore. On peut citer la modification des propriétés de surface au travers du photogreffage, l'impression 3D ou les polymères multicouches... .

Très peu de molécules sont capables de contrôler la polymérisation par un processus photochimique. Toutefois des photoIniFerTers (Ini : initiation, Fer : transfert, Ter : terminaison) ont déjà été développés il y a quelques années par Otsu [3]. Ces derniers permettent de synthétiser des polymères ayant une architecture macromoléculaire définie. L'inconvénient des photoiniferters est la présence de réactions secondaires, qui induisent des indices de dispersité élevés et une perte de contrôle.

Dans ce sujet, les modes de NMP et ATRP seront déclinés en une utilisation photochimique. Pour les différencier des procédés thermiques, ils seront nommés CRP2 pour « Controlled Radical PhotoPolymerization » mais de manière plus spécifique: NMP2 pour « Nitroxide Mediated PhotoPolymerization » et ATRP2 pour « Atom Transfer Radical PhotoPolymerization ».

L'originalité de mon approche réside dans le caractère réactivable ou vivant du polymère par une activation lumineuse. Cette dernière partie de manuscrit entre dans le cadre d'un projet ANR IMPACT en collaboration avec les laboratoires suivants :

- Dr. Didier Dignes de l'ICR (Institut de chimie radicalaire - Marseille),
- Dr. Olivier Soppera de l'IS2M (Institut de science des matériaux de Mulhouse).

3- LES CRITÈRES D'UNE POLYMÉRISATION CONTRÔLÉE/VIVANTE

Pour qu'une polymérisation soit contrôlée ou vivante, plusieurs conditions doivent être remplies (**Schéma III-2**). Le but est d'avoir un amorçage simultané de toutes les chaînes, l'amorceur doit être consommé dès les premiers instants de la polymérisation (1,1' et 2, **Schéma III-2**). Il faut également éviter les recombinaisons irréversibles des macroradicaux propageants afin d'éviter la formation de chaînes mortes.

Pour avoir une polymérisation vivante, il faut que :

- des radicaux soient formés (par exemple Y^\bullet dans le **Schéma III-2**) (1) ou la présence d'agents de contrôle.
- les réactions de terminaison et de transfert irréversibles soient évitées (3). Une caractéristique indispensable est d'avoir une croissance linéaire :
 - de la masse molaire moyenne (M_n) avec le taux de conversion,
 - du $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps de polymérisation.
- un échange rapide entre la formation de l'espèce active et de l'espèce dormante (4a). La chaîne dormante va se comporter comme un macroamorceur en absorbant de l'énergie (thermique ou lumineuse) (4b).
- un contrôle des fonctions terminales des polymères synthétisés.

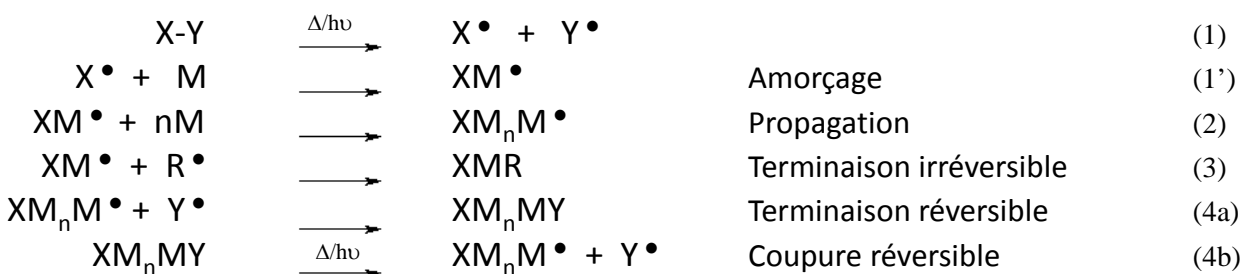


Schéma III-2 : Mécanisme de croissance des chaînes polymères pour une polymérisation vivante.

$XM_{n+1}Y$ seront les chaînes dormantes que nous allons essayer de réouvrir sous l'action de la lumière.

Pour que la polymérisation soit contrôlée, il faut également :

- Un contrôle de la masse molaire : la masse molaire théorique ($M_{n(\text{théo})}$) doit être égale à la masse molaire expérimentale ($M_{n(\text{exp})}$).
- Un indice de dispersité (I_p ou \bar{D}) proche de 1.

4- MÉCANISME

Les différents modes de polymérisation radicalaire contrôlée par activation thermique vont maintenant être présentés afin de mieux comprendre les bases de ces approches et les décliner ensuite en mode photochimique.

a) La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

La synthèse de polymère par ATRP est de plus en plus répandue en ingénierie macromoléculaire. Cette méthode emploie un monomère, un amorceur (possédant un groupement halogène activable : R-X), un métal de transition (cuivre [4], ruthénium [5]... et beaucoup plus rarement du fer [6]) qui jouera le rôle de catalyseur et un ligand (composé souvent azoté). Le catalyseur (M_t -Y) permet la coupure homolytique de la liaison (R-X) de l'halogénure par réaction redox, cette coupure est cependant réversible. Le mécanisme de l'ATRP est décrit dans le **Schéma III-3** ; avec k_p la constante de propagation, k_{act} et k_{desact} les constantes d'activation et de désactivation. Lors de la réaction, le métal de transition passe à un degré d'oxydation plus élevé permettant la formation d'un radical amorceur (R^\bullet). Ce dernier réagit sur le monomère permettant la propagation des chaînes de polymère.

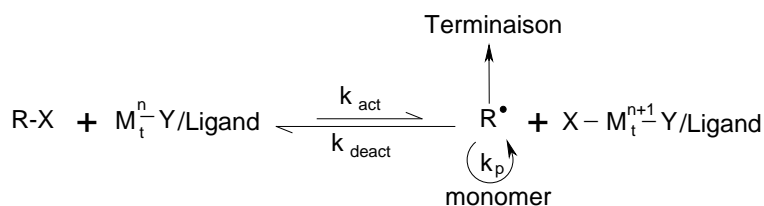


Schéma III-3 : Mécanisme de l'ATRP [4].

b) Le transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)

La RAFT est une autre technique de polymérisation radicalaire contrôlée par voie thermique. Un transfert réversible de chaîne polymère se fait grâce à l'emploi d'un agent de transfert, par un processus d'addition-fragmentation (**Schéma III-4**). Cette technique de contrôle utilise par exemple les thioesters, les dithiocarbamates, les trithiocarbonates, les dithiocarbonates comme agents de transfert [7,8,9]. La réaction a lieu lorsque les radicaux libres formés lors de la réaction d'amorçage ou de propagation s'additionnent sur la double liaison C=S de l'agent de transfert. Le radical formé peut alors se fragmenter pour former un autre radical qui va être capable de réagir sur le monomère. Il y a alors un équilibre chaîne active/chaîne dormante qui se met en place. Une faible quantité de chaînes mortes peut être obtenue si deux macroradicaux (P_i^\bullet et P_j^\bullet) se recombinent.

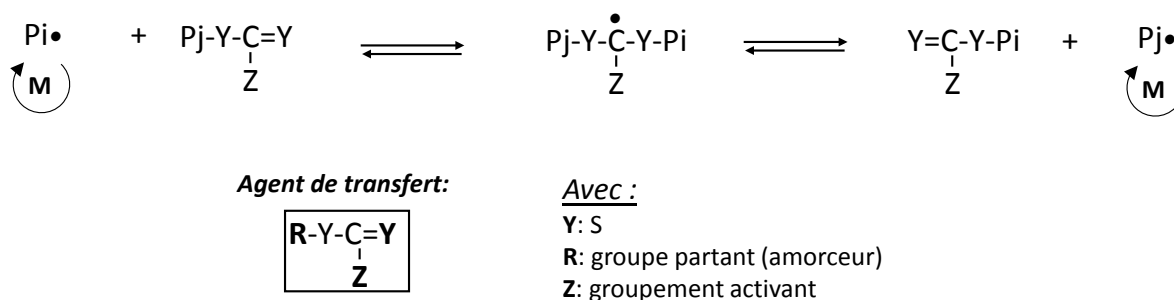


Schéma III-4 : Mécanisme de la RAFT [9].

c) La polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) [10-13] à partir d'alcoxyamines, est une technique de synthèse de polymères à architecture contrôlée facile à mettre en œuvre. Dans ce mode, il est nécessaire d'avoir des radicaux contrôleurs : des nitroxydes. Ces radicaux sont stables et réagissent idéalement uniquement par recombinaison avec les macroradicaux pour former des macroalcoxyamines qui seront les chaînes dormantes.

Le premier à avoir été développé est le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-*N*-oxyle (TEMPO) [12]. La NMP s'est vite répandue dans le domaine des matériaux grâce à la synthèse de nouveaux nitroxydes particulièrement efficaces pour ce mode, tel que le *N-tert*-butyl-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*N*-oxyl nommé SG1 [13]. Une large gamme de monomères acryliques peut être contrôlée avec le SG1 à l'inverse du TEMPO [10]. Le 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane nitroxyde (TIPNO) [14] peut être utilisé avec d'autres

monomères comme les acrylamides [15], les acrylonitriles [16] ou les 1-3 diènes [17]. Les radicaux nitroxydes peuvent être formés à partir d'amorceurs unimoléculaires : des alcoxyamines.

La synthèse et la proposition d'alcoxyamines est une étape clé dans le développement de ce mode [18]. Sous activation thermique, la liaison C-O peut être dissociée de manière homolytique (**Schéma III-5**) ; avec respectivement k_d et k_c les constantes de dissociation et de combinaison. Un exemple de structure d'alcoxyamine et de nitroxydes est représenté dans le **Schéma III-6**.

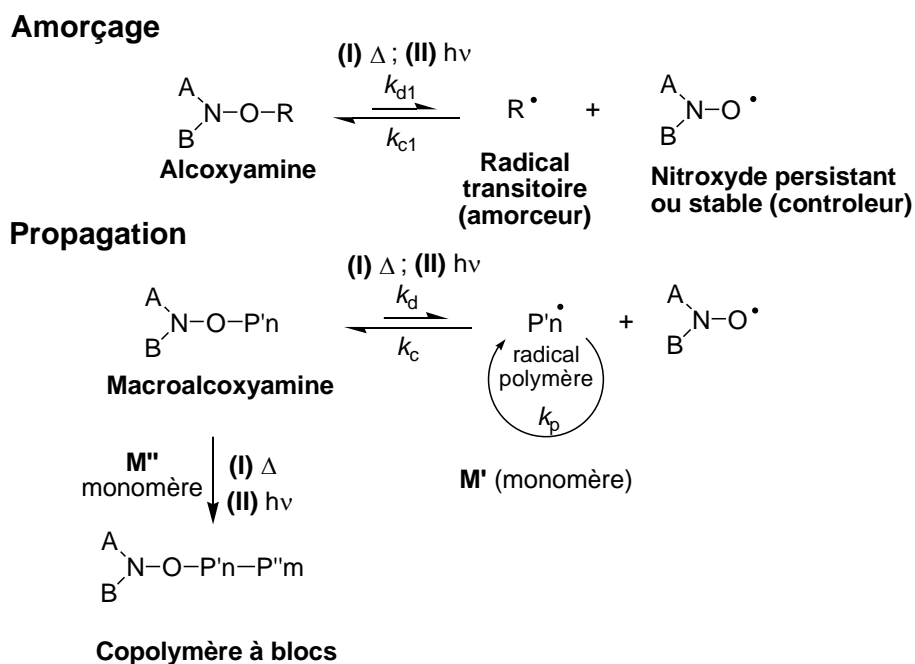


Schéma III-5 : Mécanisme de la NMP.

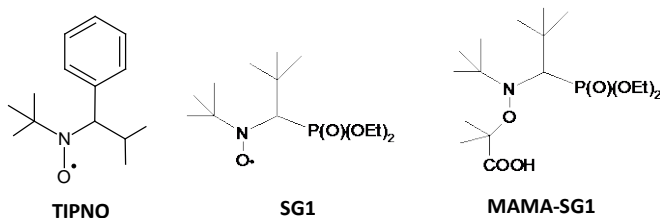


Schéma III-6 : Exemples de nitroxydes et alcoxyamine.

L'utilisation d'alcoxyamines ou de nitroxydes formées *in-situ* [19] a également été proposées en utilisant une nitrone et un amorceur thermique (par exemple, le peroxyde de benzoyle : BPO). Après chauffage, l'alcoxyamine est préparée *in-situ* par addition des radicaux issus du BPO sur la nitrone. L'alcoxyamine peut alors être formée par combinaison entre les nitroxydes et les radicaux (amorceurs ou propageants).

Le but de ce travail a été de proposer de nouvelles structures d'alcoxyamines photosensibles : ces structures pourront se couper photochimiquement au niveau de la liaison C-O générant des nitroxydes. Les macroalcoxyamines devront aussi être photosensibles pour permettre un réel mécanisme de NMP2. On pourra noter qu'il n'existait pas d'alcoxyamines photosensibles efficaces reportées dans la littérature avant les travaux engagés entre les groupes de l'IS2M et de l'ICR.

5- LA PHOTOPOLYMÉRISATION RADICALAIRE CONTRÔLÉE : LES PREMIERES TENTATIVES

a) Les photoiniferters

Dans les années 80, Otsu a développé les photoiniferters [3]. Ce sont des molécules ayant la capacité de générer : i) un radical persistant [20] souvent un radical dithiocarbamyle et ii) des radicaux amorceurs de polymérisation. Les radicaux persistants sont assez stables et assez mauvais amorceurs de polymérisation. Ils contrôlent la polymérisation grâce à des réactions de recombinaison réversibles. Des études ont révélées que le benzyl-N,N-diéthylthiocarbamate [21] permettait la photopolymérisation de monomères vinyliques sous irradiation UV, des exemples de photoiniferters sont donnés dans le **Schéma III-7**.

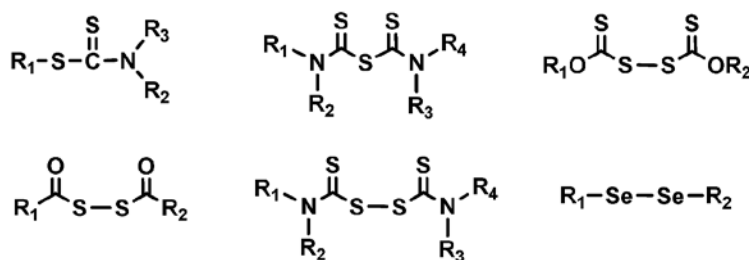


Schéma III-7: Structures de photoiniferters [21].

Les photoiniferters peuvent permettre la polymérisation d'une grande variété de monomères : le styrène (St), méthacrylate de méthyle (MMA), acrylate de *n*-butyle (n-BA), acrylamide, acrylonitrile... Dans le mécanisme réactionnel de ces composés, le photoiniferters se coupe au niveau de la liaison C-S, le radical carboné formé peut réagir avec le monomère pour produire un macroradical. Le radical centré sur le soufre jouera le rôle de radical persistant contrôleur (**Schéma III-8**). Les chaînes en croissance peuvent se combiner avec les radicaux contrôleurs. Les chaînes dormantes sont des macrophotoiniferters et peuvent se réouvrir sous l'action de la lumière. Le principal inconvénient observé avec les iniferters est le manque de contrôle du processus de polymérisation. En effet, la distribution des masses molaires est assez large et les valeurs des masses molaires expérimentales sont supérieures aux masses théoriques. Ce problème de contrôle est causé par un amorçage lent et des réactions de terminaison irréversibles.

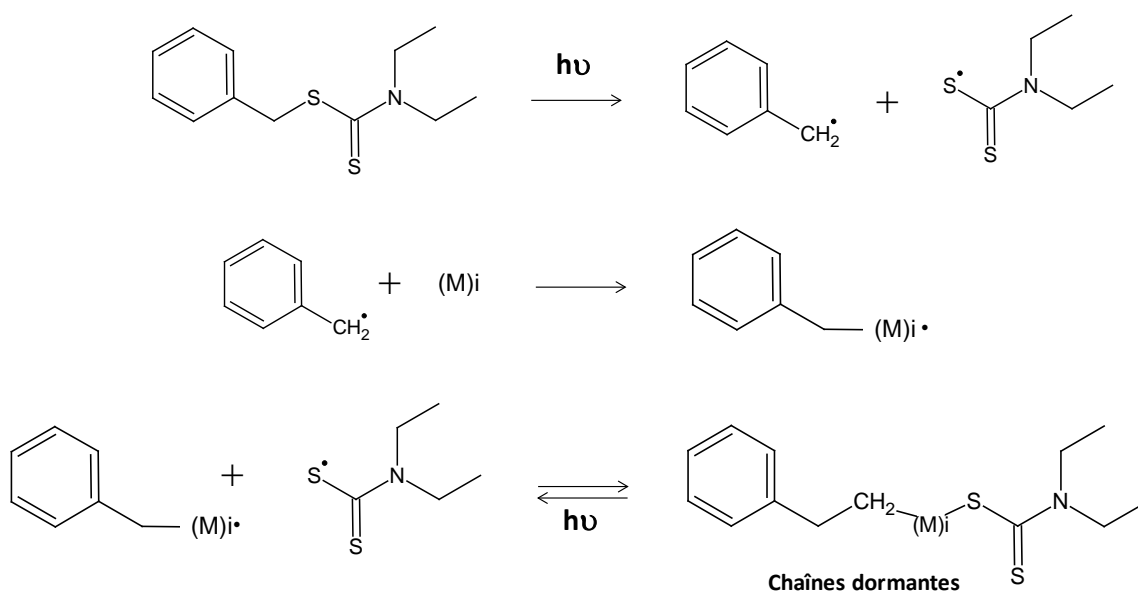


Schéma III-8 : Mécanisme de polymérisation utilisant des photoiniferters.

b) L'ATRP activée par la lumière

Les complexes métalliques sont des composés pouvant facilement générer des radicaux en étant exposé à différentes sources d'irradiation lumineuses [22,23]. Récemment, de nombreuses équipes (Prof. K. Matyjaszewski, Prof. C. Hawker...) [24,25] ont utilisé la lumière visible pour activer un processus ATRP avec un monomère, un halogénure, un ligand et une faible quantité de

catalyseur métallique. Avec un catalyseur de cuivre, des polymères à architecture bien définie ont été synthétisés lors de l'oxydation du Cu^+ en Cu^{2+} par un halogénure d'alkyle sous irradiation douces. D'excellents résultats ont également été observés en utilisant un catalyseur d'iridium (*fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (ppy : 2-pyridylphényle) sous lumière visible, ce catalyseur a fait l'objet de nombreux travaux en CRP2 [26]. Un mécanisme d'action est reporté dans le **Schéma III-9**. D'autres complexes métalliques à base de ruthénium [27,28] ont aussi été employés pour faire de la polymérisation contrôlée/vivante sous irradiation.

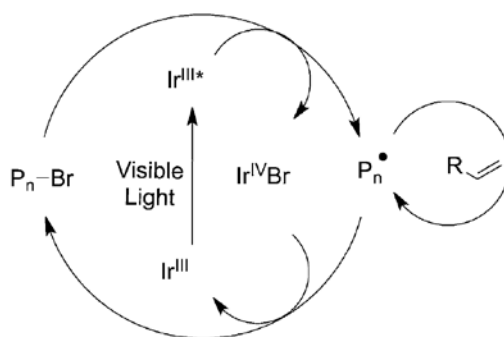


Schéma III-9 : Mécanisme de ATRP2 [25a].

c) La RAFT amorcée par voie photochimique

L'équipe de Pan et al. [29] est parmi les premières à avoir utilisé la RAFT sous irradiation lumineuse pour la polymérisation du styrène, de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate de *n*-butyle en utilisant le dibenzyle trithiocarbonate (DBTC). Dans une autre étude, le 1-phényléthyle phényldithioacétate a été utilisé comme agent RAFT [30] pour la polymérisation du styrène sous irradiation UV.

Plus tard, le groupe du Prof. Barner-Kowollik et al. a développé le S, S'-bis(α , α' -diméthyl- α'' -acide acétique)trithiocarbonate comme agent de contrôle pour la polymérisation d'un acide acrylique à température ambiante [31]. Le groupe de Cai et al. a ensuite développé la polymérisation sous lumière visible en utilisant le S-éthyl-S'-(α , α' -diméthyl- α'' -acide acétique)trithiocarbonate comme agent RAFT combiné à l'oxyde d'acylphosphine comme photoamorceur [32]. Pour le mécanisme réactionnel, il est le même que celui présenté précédemment (**Schéma III-4**) [33]. Les radicaux amorceurs sont générés par le photoamorceur ajouté dans le milieu en plus de l'agent raft mais le mécanisme de contrôle reste le même que celui du mode thermique. Cette technique possède quelques limitations car les taux de conversion sont faibles même pour

des temps longs d'irradiation. De plus, un élargissement de la distribution des masses pour des temps longs d'irradiation démontre une photodécomposition de l'agent de transfert situé en bout de chaîne.

d) Vers la « Nitroxide Mediated PhotoPolymerization » NMP2

Les premiers travaux sur les alcoxyamines photosensibles ont été réalisés par les groupes de Neckers et Scaiano. Neckers et al. ont proposé une nouvelle alcoxyamine portant un groupement chromophore (xanthone ou benzophénone) lié au TEMPO, malheureusement cette molécule n'était pas photoréactive [34] et ne présentait pas de coupure C-O sous irradiation. Suite à cela, Scaiano et al. [35] ont remplacé le groupement chromophore par une quinoline, la RPE a mis en évidence la formation de nitroxydes sous irradiation UV. Cette étude est importante dans le mécanisme de NMP2 (**Schéma III-10**). Malheureusement, l'efficacité de cette réaction photoactivée est très faible et la photopolymérisation ne fonctionnait pas.

Récemment, les groupes de l'IS2M et de l'ICR ont proposé de nouvelles alcoxyamines portant un groupement chromophore benzophénone [36], qui suivant son positionnement facilitait grandement la formation de nitroxydes. En effet, ce groupement chromophore était indispensable pour que la molécule se coupe sous irradiation lumineuse [37]. Cette coupure homolytique doit uniquement se faire au niveau de la liaison C-O pour former des nitroxydes. Ces groupes ont montré que lorsque le groupement chromophore était proche de la fonction aminoxyle, la coupure de la liaison C-O pouvait être sélective [36b,c] (**Schéma III-10**). La polymérisation en présence d'alcoxyamines a démontré un caractère vivant sous irradiation, et des réamorçages de polymérisation avec la préparation de copolymères à bloc ont aussi pu être réalisés.

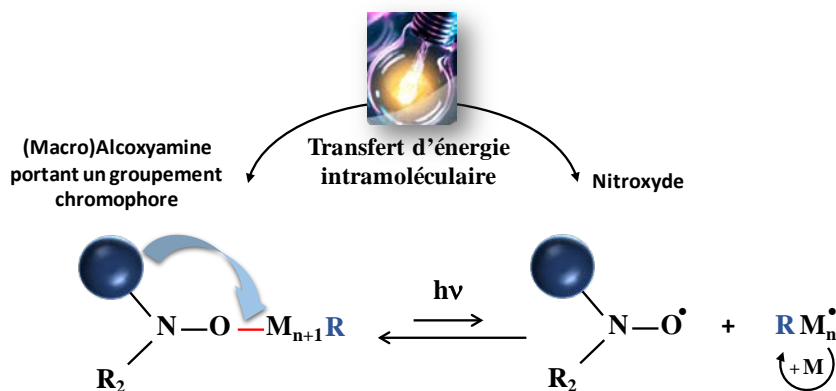


Schéma III-10 : Principe de coupure d'une macroalcoxyamine sous irradiation lumineuse.

6- CONCLUSION

Cette troisième partie de thèse va maintenant comporter quatre autres chapitres qui porteront sur des systèmes de photopolymérisation radicalaire contrôlée. Ils seront utilisés pour amorcer des réactions de polymérisation radicalaires contrôlées induites par la lumière. Le premier de ces chapitres va traiter de l'utilisation d'alcoxyamines photosensibles en NMP2, plusieurs nouvelles structures vont être analysées (**Chapitre II**).

Une étude sur la NMP2 *in-situ* va aussi être réalisée, elle sera au cœur du **Chapitre III**. Elle vise à utiliser des nitrones commerciales pour préparer des alcoxyamines *in-situ* lors de la polymérisation, évitant ainsi la synthèse souvent complexe de nouvelles alcoxyamines.

Pour finir, les deux derniers chapitres vont aborder l'utilisation de complexes métalliques tels que l'iridium (**Chapitre IV**) et le fer (**Chapitre V**) en ATRP2 sous lumière visible. Ces catalyseurs vont réagir avec un halogénure d'alkyle et facultativement une amine.

Différentes techniques de caractérisation vont être utilisées pour mener à bien ces études. Le mécanisme réactionnel sera établi suite aux résultats de RPE (résonance paramagnétique électronique), de photolyse laser éclair et de spectroscopie d'absorption UV-visible.

CHAPITRE II : COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS PHOTOCIMIQUES ENTRE ALCOXYAMINES ET MACROALCOXYAMINES

1- INTRODUCTION

L'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée a littéralement explosé ces dernières années. Récemment la NMP2 (Nitroxide Mediated PhotoPolymerization) a été développée pour la préparation de polymères par voie photochimique. Ces matériaux peuvent avoir plusieurs applications dans le domaine des matériaux multicouches [38]. En effet, la partie aminoxyle de l'alcoxyamine permet une coupure réversible de la macroalcoxyamine formée lors de la réaction de polymérisation. Ceci permet d'avoir des couches liées entre elles de manière covalente.

Quelques structures de molécules photosensibles (alcoxyamines) ont déjà été synthétisées dans le passé.

La présence d'un ou plusieurs groupements chromophore est indispensable pour engendrer une coupure homolytique de la molécule sous exposition lumineuse. Des études ont révélé que le groupement chromophore devait être :

- i) placé dans la partie nitroxyde pour permettre à la macroalcoxyamine formée de se recouper lors d'une irradiation lumineuse;
- ii) être proche de la partie aminoxyle (liaison C-O) pour avoir une coupure sélective au niveau de la liaison C-O, et donc former des nitroxydes [36,37];
- iii) les nitroxydes formés doivent être persistants.

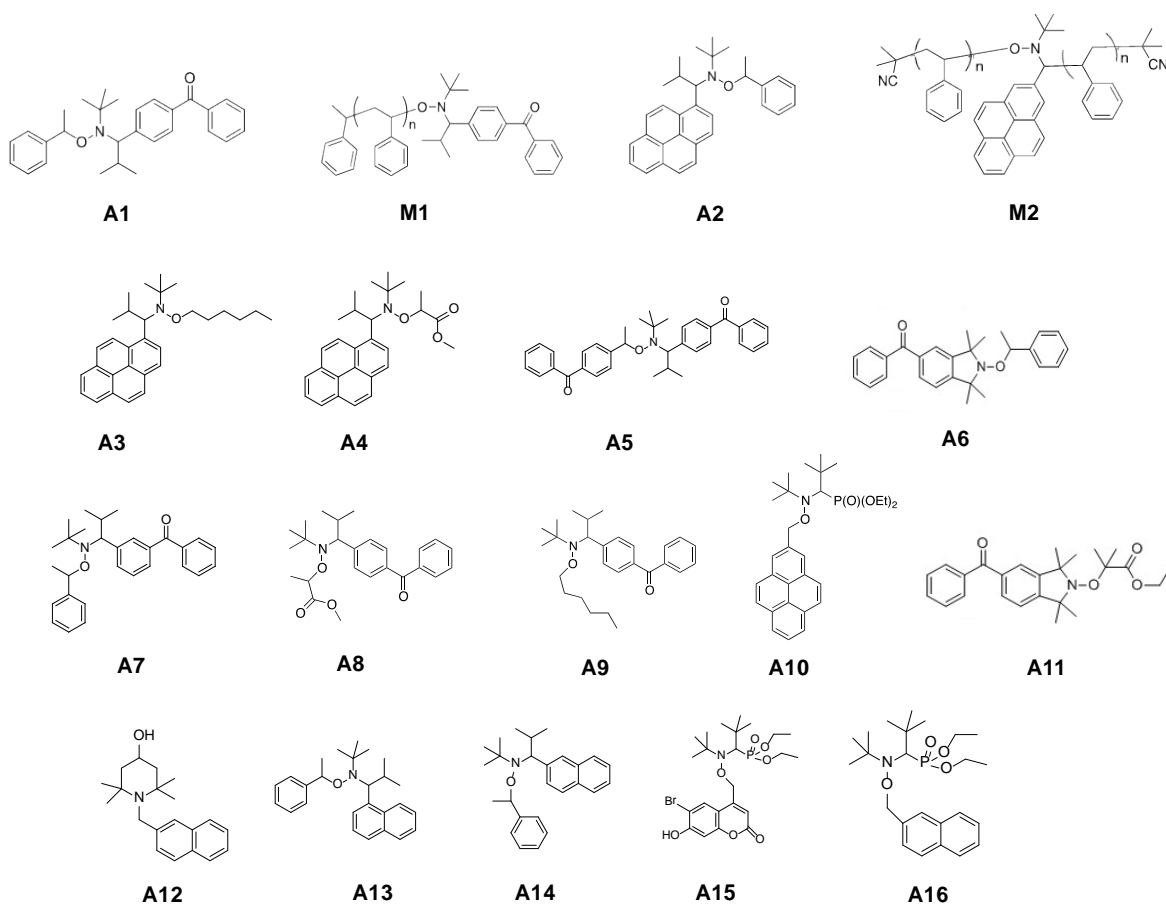
Dans ce deuxième chapitre, de nouvelles structures d'alcoxyamines vont être présentées. Des analyses comparatives entre la réactivité d'une alcoxyamine et de sa macroalcoxyamine associée vont aussi être menées. En effet, bien que les réactivités photochimiques des alcoxyamines étaient caractérisées, rien n'avait été décrit dans le passé sur les macroalcoxyamines.

Par ailleurs, l'influence de la nature du groupement chromophore (ici benzophénone vs. pyrène) va être étudiée. Dans cette étude, différentes techniques de caractérisation comme la RPE, la modélisation moléculaire et la photolyse laser éclair (LFP) seront employées.

2- LES PROPRIÉTÉS PHOTOCHIMIQUES

Les composés étudiés sont regroupés dans le **Schéma III-11**. Les alcoxyamines et macroalcoxyamines ont été synthétisées à l'institut de chimie radicalaire (ICR) de Marseille dans l'équipe du Dr. Didier Gigmes. Le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) et l'ebecryl 605 (E 605) (bisphénol A époxy diacrylate dilué dans 25% de tripropylène glycol diacrylate) sont obtenus auprès de Allnex. L'acrylate de 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle (PpA) vient de chez Aldrich.

(Macro)Alcoxyamines étudiées:



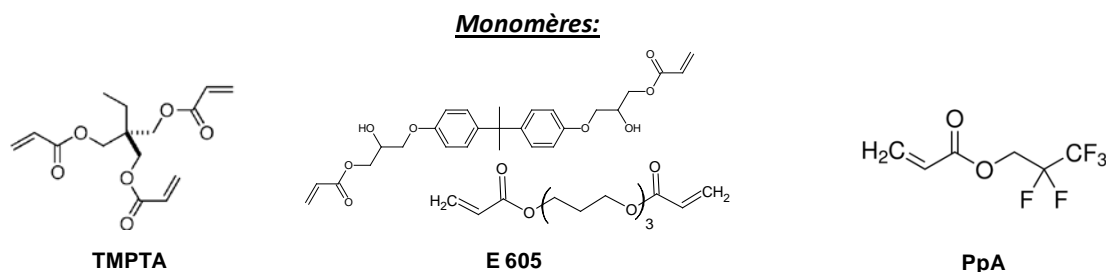


Schéma III-11 : Structures des composés étudiés.

Sur l'ensemble des 16 composés (**Schéma III-11**), deux alcoxyamines **A1** et **A2** ainsi que les macroalcoxyamines associées **M1** et **M2** seront plus particulièrement considérées dans la suite de ce chapitre. Dans un premier temps, nous présenterons les propriétés photophysiques et photochimiques de **M1** et **A1**, puis celles-ci seront comparées, dans un second temps à celles de **A2** et **M2**, afin de souligner l'influence du chromophore (benzophénone *vs.* pyrène).

a) Spectre d'absorption

Les propriétés d'absorption de l'alcoxyamine **A1** et de la macroalcoxyamine **M1** sont comparées dans la **Figure III-1**. Grâce à la présence du chromophore benzophénone, **A1** et **M1** présentent une plage d'absorption intéressante de 300 à 400 nm. Les coefficients d'extinction molaire de **A1** et **M1** sont respectivement de 200 et 110 M⁻¹cm⁻¹ à 350 nm. Ces bonnes propriétés d'absorption sont totalement différentes des alcoxyamines utilisées pour les procédés thermiques qui absorbent uniquement aux longueurs d'onde inférieures à 250 nm (par exemple, le MAMA-SG1).

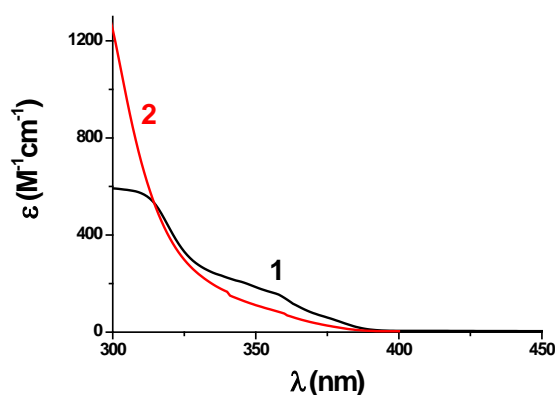


Figure III-1: Spectres d'absorption UV-visible de: **1**) l'alcoxyamine **A1**, **2**) la macroalcoxyamine **M1**; dans le toluène.

Les propriétés d'absorption de **A1** et **M1** sont assez similaires démontrant un faible effet de la chaîne polymère sur les propriétés d'absorption. Dans la suite, une comparaison des propriétés photochimiques sera donnée par photolyse laser éclair.

b) Photolyse laser éclair (LFP)

Les études par photolyses laser éclair de l'alcoxyamine (**A1**) et de sa macroalcoxyamine (**M1**) sont reportées dans la **Figure III-2**. L'absorption de l'état excité triplet de ces alcoxyamines a été suivie par LFP et les cinétiques de déclin sont données dans cette figure. Ces cinétiques permettent d'évaluer la durée de vie de l'état excité (τ) :

- Pour l'alcoxyamine **A1**, $\tau = \sim 0,17 \mu\text{s}$ avec l'observation d'une espèce résiduelle possédant une durée de vie ($\tau > 10 \mu\text{s}$), ce dernier signal est associé au radical nitroxyde formé après la coupure de la liaison C-O (**Figure III-2A**);
- Pour la macroalcoxyamine **M1**, $\tau = \sim 75 \text{ ns}$ (**Figure III-2B**).

Ces durées de vie correspondent plus spécifiquement à l'état excité centré sur la benzophénone, pour **A1** la durée de vie est supérieure à celle de **M1** ($0,17 \mu\text{s}$ vs. $0,075 \mu\text{s}$ respectivement). Par rapport à la benzophénone non substituée, ces durées de vie sont très courtes (^3BP : $\tau \sim 5 \mu\text{s}$) démontrant clairement que la durée de vie est réduite en présence du groupement aminoxyle suggérant un mécanisme de coupure (en accord avec les résultats RPE : voir après). **M1** a une durée de vie excitée inférieure à **A1** suggérant que **M1** se coupe plus rapidement que **A1**.

Cette différence s'applique pour **A1** et **M1**. Cependant, dans la comparaison d'autres alcoxyamines vs. macroalcoxyamines associées, bien que la durée de vie soit réduite par rapport à celle du chromophore de base, diverses situations ont pu être observée : avec des durées de vie légèrement plus longues pour la macroalcoxyamine.

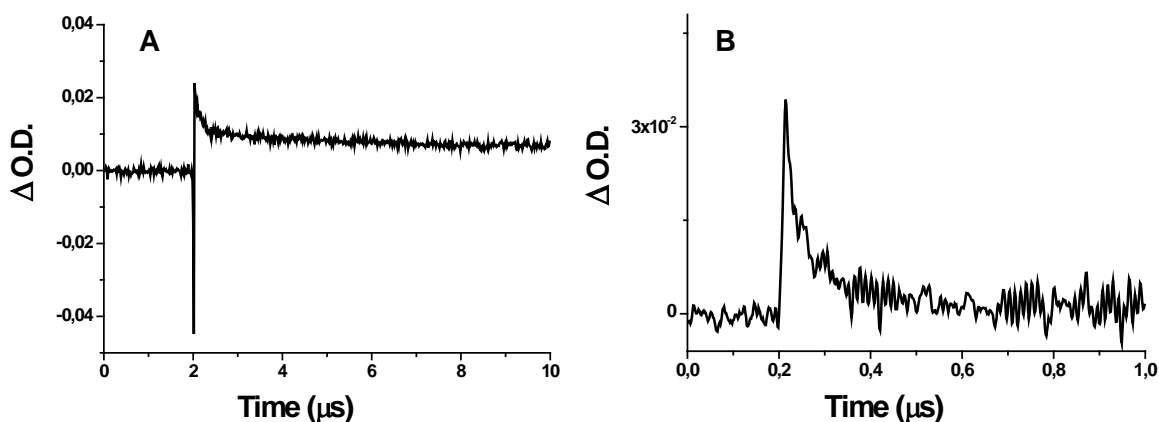


Figure III-2: Cinétiques observées à 525 nm après excitation à 355 nm de: **A)** l'alcoxyamine **A1**; **B)** la macroalcoxyamine **M1** sous N_2 dans le toluène.

Les résultats de LFP montrent clairement que les deux composés ont des états excités courts en accord avec un mécanisme de coupure **A1** et **M1**. Une étude de ce processus de coupure par résonance paramagnétique électronique va être menée afin d'identifier la nature des radicaux formés lors d'une irradiation lumineuse.

c) Formation sélective des nitroxydes sous irradiation

Le spectre RPE obtenu pour **A1** lors d'une irradiation avec une lampe Hg-Xe est représenté sur la **Figure III-3**. Le spectre expérimental est en total accord avec le spectre simulé, ce qui met en évidence la présence de nitroxydes dont les valeurs de couplage hyperfin obtenues sont : $a_N = 14,4$ G et $a_H = 2,4$ G. Ces mêmes nitroxydes ont également été observés pour **M1**. La modélisation moléculaire renforce ce mécanisme de coupure pour **A1**, car le calcul (UB3LYP/6-31G*) montre une faible énergie de dissociation (BDE) de la liaison C-O ($25,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$) par rapport à la liaison N-O ($39,37 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Dans l'ensemble de ces travaux, il n'y a pas d'autres radicaux observés : tous ces résultats prouvent que la coupure homolytique de la liaison C-O est sélective et que la coupure N-O n'a pas lieu. Sans irradiation lumineuse, il n'y a aucun radical de formé pour **A1** et **M1**, en accord avec un processus photoactivé.

La formation de nitroxydes suivant le temps d'irradiation est représentée sur la **Figure III-4**. En irradiant par tranches de 0,1 seconde, on peut noter que la quantité de nitroxydes

augmente notablement sous air. Au bout de 1,5 secondes d'irradiation, la quantité de nitroxyde diminue. Après ce temps, une dégradation de l'alcoxyamine a lieu.

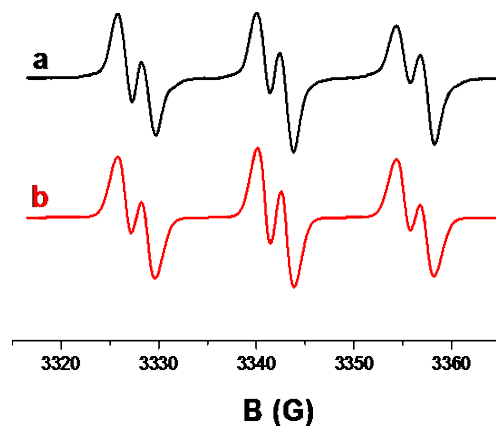


Figure III-3: Spectre RPE obtenu sous irradiation Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) pour l'alcoxyamine **A1** dans le *tert*-butylbenzène sous air: (a) expérimental; (b) simulé.

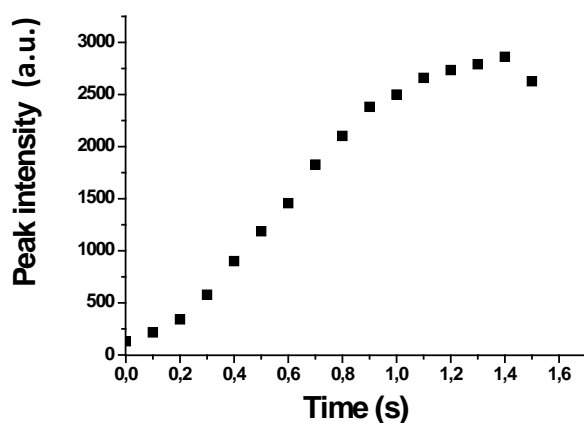


Figure III-4 : Formation des nitroxydes sous irradiation (sous air).

Le **Schéma III-12** décrit le mécanisme de coupure de l'alcoxyamine sous irradiation lumineuse. Après absorption lumineuse, le chromophore présent dans la molécule va passer dans un état excité. Grâce à un transfert d'énergie sur la fonction aminoxyle, il va permettre la coupure de la liaison C-O et donc la formation de nitroxydes.

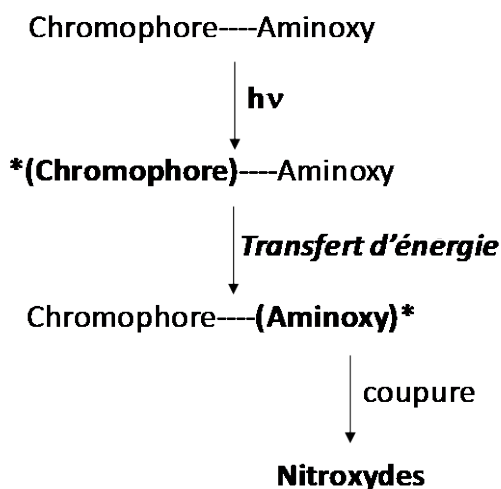


Schéma III-12 : Mécanisme de transfert d'énergie intramoléculaire.

Les alcoxyamines ont la capacité de former des nitroxydes comme cela a été mis en évidence par RPE et modélisation moléculaire. Ces résultats sont en accord avec les durées de vie courtes des états excités. Cette information va être utilisée pour étudier les propriétés d'amorçage et de réamorçage de ces molécules sous irradiation.

3- LES PROPRIÉTÉS DE RÉAMORÇAGE

a) Photopolymérisation radicalaire sur film

Deux cinétiques de photopolymérisation radicalaire « on-off » sont regroupées sur la **Figure III-5** pour **A1** et **M1**. Des monomères acryliques (triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) et ebecryl 605 (E605)) ont été utilisés dans cette étude. La photopolymérisation avec **A1** conduit à une bonne conversion finale ~ 55% après 90 secondes d'irradiation avec une lampe Hg-Xe (**Figure III-5**, courbe 1). Les cycles « on-off » (irradiation en période : la lampe est allumée pour la période « on », puis coupée pour la période « off ») démontrent clairement le réamorçage de la macroalcoxyamine formée. La polymérisation a été faite sur film, la formulation a été placée entre deux feuilles de polypropylène pour éviter un trop fort effet de l'oxygène.

Pour **M1**, un comportement identique est observé mais avec un taux de conversion final plus faible (**Figure III-5**, courbe 2). Pour les deux courbes, un faible temps d'inhibition (~ 10 sec) est relevé en début de polymérisation, ceci est causé par les petites quantités d'oxygène

encore présentes dans le milieu. La différence observée dans la conversion finale pour **A1** et **M1** peut être associée à une différence au niveau des monomères choisis (E605 pour **A1** et TMPTA pour **M1**) afin d'obtenir des solubilités rapides et totales pour **A1** et **M1**. Dans nos conditions, le monomère seul (sans présence d'alcoxyamine) ne polymérise pas prouvant l'importance de la présence de **A1** et **M1**.

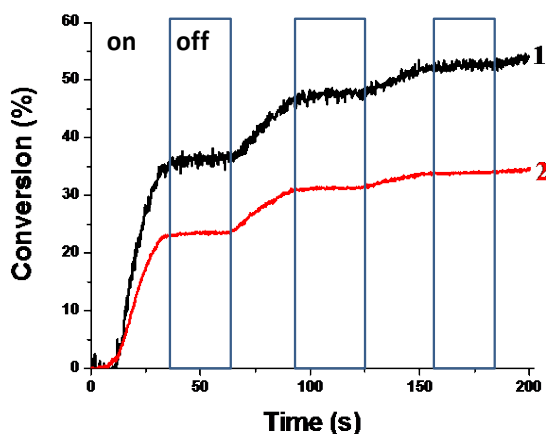


Figure III-5: Cinétiques de photopolymérisation avec différents systèmes photoamorceurs: **1)** Ebecryl 605 + **A1** (1% w/w); **2)** TMPTA + **M1** (1% w/w). Sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm), en laminé.

Les cinétiques de photopolymérisation prouvent la capacité de l'alcoxyamine et de la macroalcoxyamine à réamorcer. Ces résultats vont maintenant être utilisés pour faire de la modification de surface.

b) **Modification de surface : hydrophile/hydrophobe**

Sur la **Figure III-6**, une analyse d'angle de contact (eau/polymère) de la surface obtenue par polymérisation de l'ebecryl 605 en présence de **A1** est réalisée. Une première couche est obtenue après irradiation lumineuse du mélange **A1** (1% w/w) dans l'ebecryl 605. Une goutte d'eau est déposée à la surface et un angle de contact de 80° est relevé (**Figure III-6A**), la surface a un léger caractère hydrophile. La surface a été préalablement rincée à l'acétone pour éviter les traces de monomère résiduel. En déposant sur la première couche de l'acrylate de pentafluoropropyle (PpA) et après quelques secondes d'irradiation (lampe Hg-Xe) une deuxième couche polymérisée est alors obtenue. L'angle de contact formé à la surface de cette deuxième couche est de 130° (**Figure III-6B**). Grâce à la polymérisation de l'acrylate de

pentafluoropropyle dans la deuxième couche, les groupements fluorés du PpA donnent un caractère hydrophobe. Ces résultats suggèrent une excellente capacité de réamorçage de l'alcoxyamine : les macroalcoxyamines présents dans la première couche peuvent réamorcer en surface la polymérisation du PpA. De manière remarquable, les deux couches sont liées entre elles par liaisons covalentes.

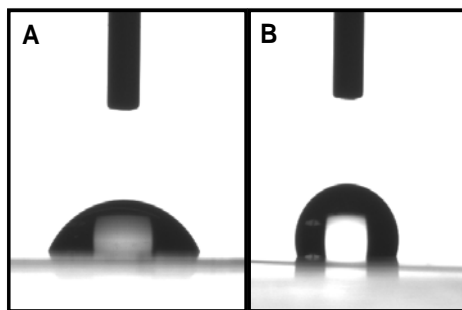


Figure III-6: Analyses d'angle de contact (eau/polymère) de: **A)** ebecryl 605 + **A1** (1% w/w); **B)** après réamorçage de **A)** avec un monomère fluoré (PpA: l'acrylate de 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle). Irradié avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) en laminé.

Pour un photoamorceur conventionnel, un tel comportement n'est pas observé, démontrant le rôle unique des alcoxyamines dans le réamorçage. L'alcoxyamine peut être utilisée pour faire de la modification de surface. Toutefois, un réamorçage parfois non homogène a été relevé sur l'ensemble du film, ceci suggère la présence de réactions secondaires et un défaut local de chaînes dormantes (macroalcoxyamines) pour réamorcer.

4- LES RÉACTIONS SECONDAIRES

Les études RPE et les résultats de modélisation moléculaire ont mis en évidence une coupure de la liaison C-O sélective avec la formation de nitroxydes (**Schéma III-13**, voie 1). Il a été montré que la durée de vie de l'état triplet de **A1** était de $\tau \sim 0,17 \mu\text{s}$. Cette valeur est faible comparée à celle de la benzophénone non substituée. Cette différence suppose que le chromophore porté par l'alcoxyamine est capable de conduire à une réaction de dissociation par transfert d'énergie sur la liaison C-O (voir **Schéma III-12**).

Cependant, la durée de vie de $0,17 \mu\text{s}$ n'est pas suffisamment courte et peut conduire à une réaction d'arrachement d'hydrogène. Le triplet de la benzophénone est en effet un excellent composé pour l'abstraction d'hydrogène. La présence de cette réaction secondaire (**Schéma III-**

13) pourrait expliquer l'origine des défauts de réamorçage observés dans l'analyse d'angle de contact : avec un défaut en nitroxydes, une perte du contrôle et la présence de chaînes mortes sont alors observées.

Une photolyse de l'alcoxyamine a été réalisée dans le toluène sous azote (**Figure III-7**). En irradiant cette dernière, l'absorbance vers 300 nm diminue. Ceci suggère que sous irradiation des réactions secondaires ont lieu. En effet, si l'alcoxyamine réagissait uniquement suivant la voie 1 (**Schéma III-13**), les nitroxydes se recombineraient avec les radicaux carbonés issus de la coupure C-O suivant l'effet radical persistant pour reformer l'alcoxyamine de départ : aucune variation de l'absorbance ne serait notée.

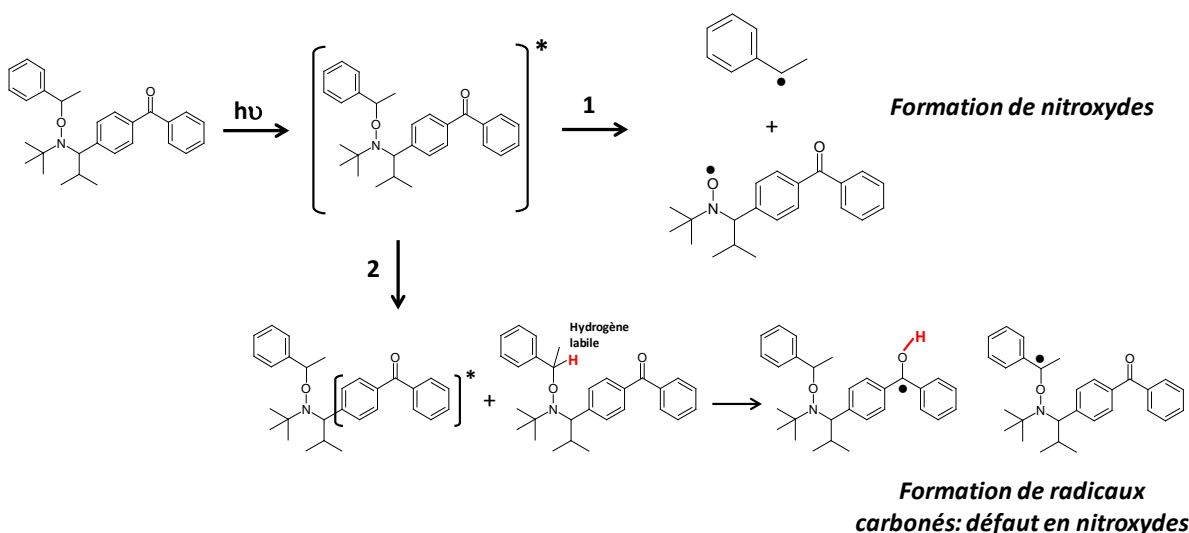


Schéma III-13 : Mécanisme de réaction secondaire possible.

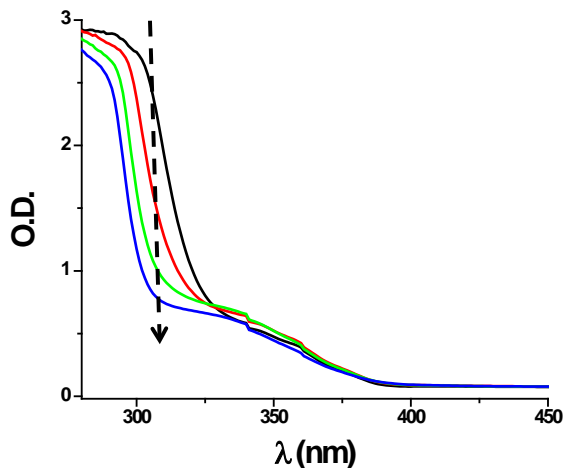


Figure III-7 : Photolyse de **A1** sous azote ; après 180 secondes d'irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm). ; dans le toluène.

Avec l'alcoxyamine **A1**, la présence de réactions secondaires a été attribuée au chromophore benzophénone qui peut être impliqué dans une réaction d'arrachement d'hydrogène. Dans la suite de ce chapitre, un autre chromophore (pyrène) va être étudié.

5- INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPEMENT CHROMOPHORE

Suite aux résultats obtenus avec l'alcoxyamine portant une benzophénone, une autre molécule avec un groupement pyrène est considérée (**A2**). La durée de vie de l'état excité (singulet) du pyrène seul est plus courte que pour la benzophénone (respectivement 500 ns vs. 5 μ s). La **Figure III-8** présente les spectres RPE obtenus après irradiation de l'alcoxyamine **A2** et de sa macroalcoxyamine **M2** associée. Pour **A2**, le spectre de la **Figure III-8A** met en évidence des nitroxydes ($a_N = 14,4$ G et $a_H = 3,7$ G) après 40 secondes d'irradiation avec une lampe Hg-Xe. Cependant, très peu de radicaux sont observés pour la macroalcoxyamine **M2** (**Figure III-8B**). De plus, pour un temps d'irradiation supérieur à 4 secondes la quantité de radicaux diminue.

Ces résultats montrent que la nature du groupement chromophore affecte grandement la quantité de radicaux formés (**M1** vs. **M2** : importante pour **M1**, faible pour **M2**). Ce facteur altère l'efficacité de réamorçage de la macroalcoxyamine. La présence de la benzophénone conduit à de bien meilleurs résultats pour la macroalcoxyamine. Les raisons de ce comportement ne sont pas complètement identifiées mais pourraient venir de l'état excité mis en jeu : triplet pour la benzophénone et singulet pour le pyrène.

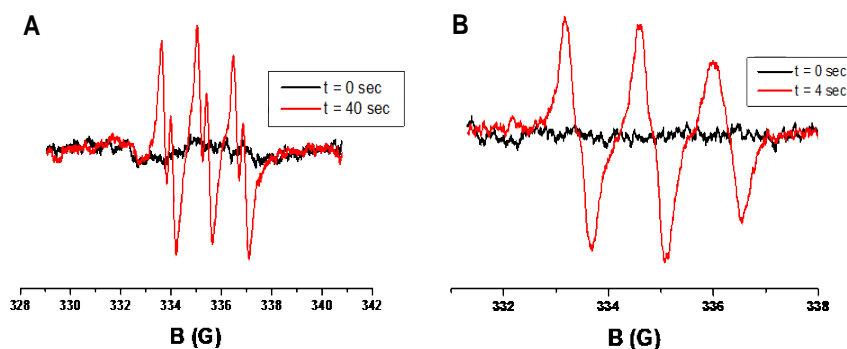


Figure III-8 : Spectres RPE des solutions de : **A)** l'alcoxyamine **A2** ; **B)** la macroalcoxyamine **M2** avant et après irradiation avec la lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm), dans le *tert*-butylbenzène sous air.

6- COMBINAISON DES MODES THERMIQUE/PHOTOCHEMIQUE

De manière générale, la structuration de surface d'un polymère bute sur un manque de contrôle spatial et/ou temporel. Néanmoins, il est possible d'accéder à un contrôle spatial par voie thermique, mais cette approche reste relativement complexe [39].

Dans cette étude, les modes de réamorçage thermique et photochimique vont être combinés pour faire de la (photo)polymérisation, de la structuration et de la modification de surface [40]. Des alcoxyamines spécifiques ont été développées pour cette problématique, elles sont représentées dans le **Schéma III-14**. Elles pourront être actives à la fois en mode photochimique et thermique, permettant ainsi d'accéder de manière combinée ou séquentielle à la NMP et la NMP2. Elles ont été synthétisées à l'institut de chimie radicalaire (ICR) dans le cadre du projet ANR IMPACT. L'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) provient de la société Lamberti Spa et la N-méthyldiéthanolamine (MDEA) de chez Aldrich.

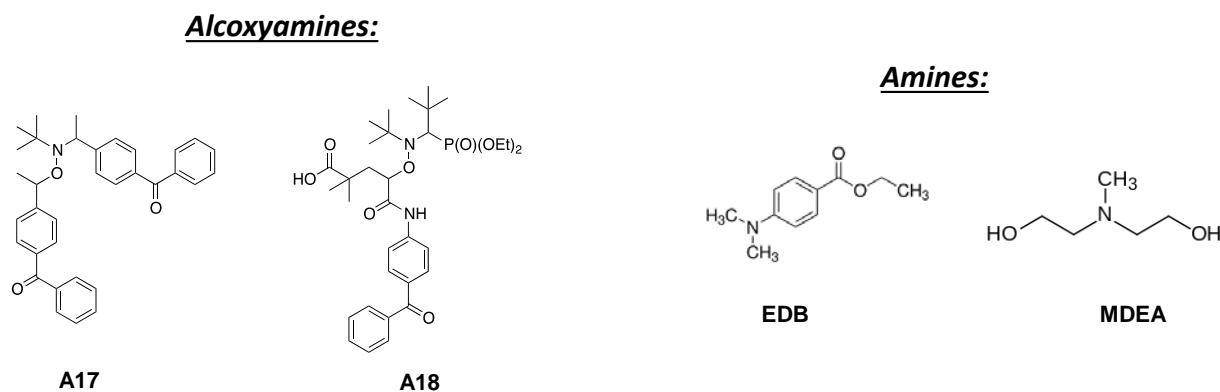


Schéma III-14 : Structures des composés.

a) Des alcoxyamines « duales » : efficaces en NMP et en photopolymérisation

a1) Mode thermique

La polymérisation du styrène est réalisée à 120°C, elle est représentée sur la **Figure III-9**. Pour les deux alcoxyamines (**A17** et **A18**), un très bon contrôle est observé avec une distribution étroite des masses molaires ($I_p = 1,15$ et $1,1$ à 75 et 85% de conversion respectivement). Une bonne linéarité est observée pour l'évolution de la masse moyenne M_n avec la conversion. De plus, des masses expérimentales très proches des masses théoriques sont obtenues.

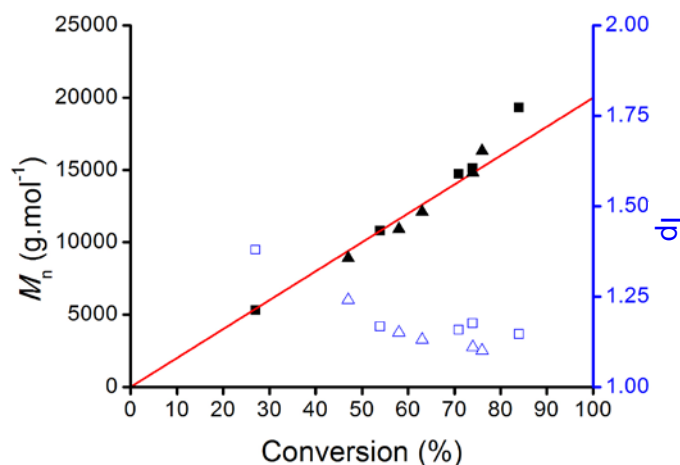


Figure III-9: Évolution de la masse moyenne en nombre (M_n) (symboles pleins) et de l'indice de dispersité I_p (symboles vides) avec la conversion pour la polymérisation du styrène : ($[S]_0 : [Alcoxyamine]_0 = 200 : 1$). La ligne correspond à la M_n théorique. Styrène amorcé par **A17** (carré); styrène amorcé par **A18** (triangle).

a2) Mode photochimique

Dans le cas de l'alcoxyamine **A17**, la photopolymérisation peut être employée. Cette molécule permet de synthétiser un copolymère à blocs suivant deux modes (thermique et photochimique : voir **Schéma III-15**). En effet, sous l'action de la lumière ou de la chaleur, une coupure homolytique de la liaison C-O se produit, formant des nitroxydes qui amorceront la polymérisation. La réactivité de l'alcoxyamine sous irradiation lumineuse est possible car elle porte un groupement chromophore (benzophénone) sur la partie aminoxyle.

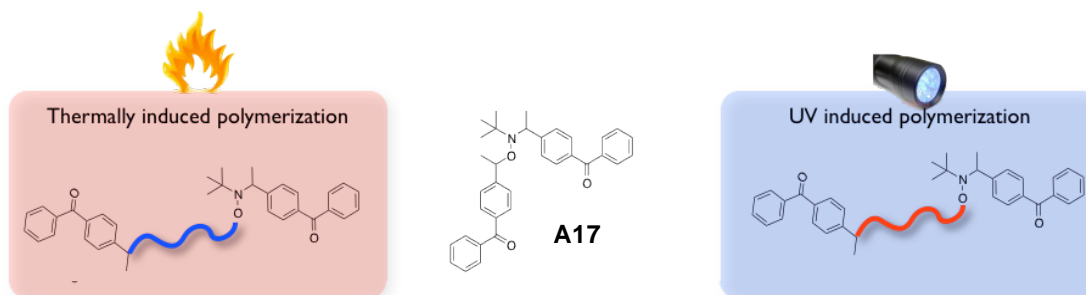


Schéma III-15 : Les deux modes de polymérisation pouvant être utilisés pour **A17**.

La structure de l'alcoxyamine **A18** est particulièrement intéressante. Malgré la présence de la benzophénone, il apparaît que sous irradiation aucun radical n'est formé [40]. En effet, la

benzophénone n'est pas localisée sur la partie aminoxyle de la molécule. Il est toutefois possible de rendre cette alcoxyamine réactive en utilisant une amine comme co-amorceur. La partie chromophore (benzophénone) réagit avec l'amine par une réaction de transfert d'électron suivi de proton. Le couple alcoxyamine **A18**/amine se comporte ainsi en photoamorceur de *Type II* classique (**Schéma III-16**).

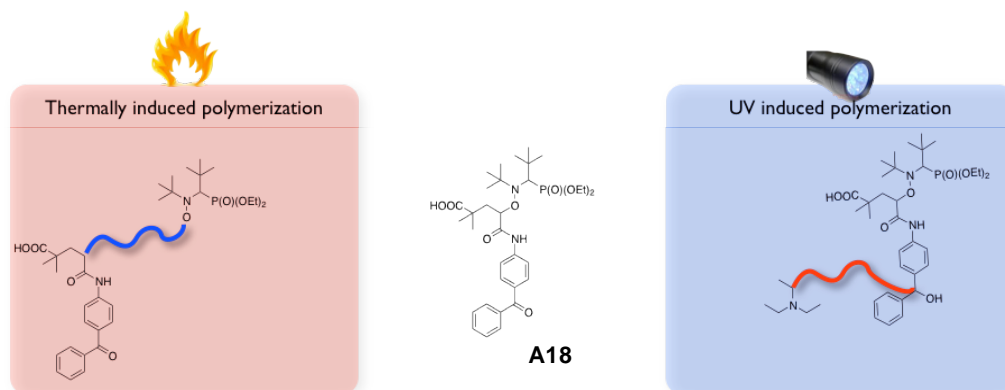


Schéma III-16: Les deux modes de polymérisation pouvant être utilisés pour **A18** ; une amine est utilisée comme co-amorceur pour la photopolymérisation (il n'y aura pas de contrôle de la photopolymérisation pour **A18**).

b) Application à la structuration et à la modification de surface

- Modification de surface :

Un premier polymère est préparé à partir d'une polymérisation thermique du TMPTA en présence de **A18**. Une conversion de 65% est obtenue après 20 minutes de chauffage à 120°C (la conversion a été déterminée par gravimétrie). Une seconde formulation contenant seulement la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) dans l'ebecryl 605 (E 605) est déposée à la surface du premier film. Le réamorçage est effectué par voie photochimique (lampe Hg-Xe, pendant 300 secondes). La conversion est évaluée en suivant la consommation de la fonction acrylate à 1630 cm⁻¹ par spectroscopie infrarouge (FTIR). La conversion finale de cette seconde couche est près de 60% (**Figure III-10A**). Sans amine, une faible conversion est notée (< 20%).

Un réamorçage similaire a été réalisé avec un monomère fluoré (PpA : acrylate de 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle) présentant des propriétés différentes, dans le but de bien mettre en évidence la modification des propriétés de surface. Un angle de contact (eau/polymère) de 60° est

noté pour la couche polymérisée de TMPTA, ce qui montre un caractère hydrophile (**Figure III-10B.a**). Avant d'effectuer la mesure de l'angle, la surface a été préalablement rincée à l'acétone pour enlever les traces de monomère résiduel. Suivant le même principe que précédemment, une seconde formulation contenant de l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) dans le monomère fluoré est déposée à la surface de ce film. Après 5 minutes d'irradiation, une seconde couche se forme. L'angle de contact est maintenant de 115° (**Figure III-10B.b**), indiquant une surface hydrophobe, cette propriété est due aux groupements fluorés.

Le réamorçage de la deuxième couche est notamment mis en évidence par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) (**Figure III-10C**). Cette technique nous apporte des informations sur la composition à l'extrême surface d'un échantillon. Après réamorçage avec le monomère fluoré, le carbone, le fluor et l'oxygène sont détectés avec respectivement des pourcentages atomiques de 46,94% ; 39,72% et 13,34%. Ceci montre bien la présence de fluor dans la deuxième couche, ce qui est en accord avec les résultats observés précédemment (**Figure III-10B**).

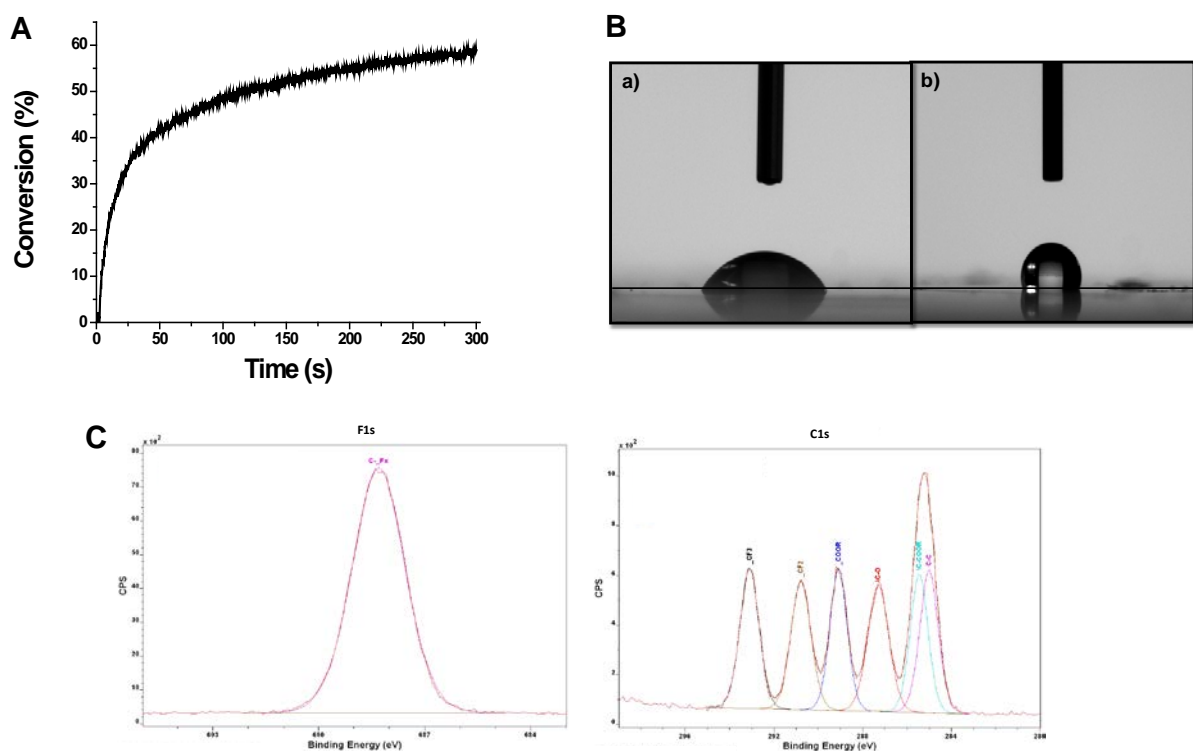


Figure III-10 : A) Cinétique de photopolymérisation utilisant la MDEA (1% w/w) dans l'ebecryl 605, sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) ; en laminé. La formulation est déposée

à la surface d'un polymère formé par voie thermique, **A18** (1% w/w) dans le TMPTA. **B)** Analyses d'angle de contact (eau/polymère) pour le polymère obtenu par : **a)** polymérisation du TMPTA avec **A18** par voie thermique 120°C ; **b)** après réamorçage de a) avec une formulation d'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB) dans l'acrylate de 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle (monomère fluoré), irradié avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) en laminé. **C)** Spectres XPS F1s et C1s de la surface après réamorçage avec le monomère fluoré.

- Structuration de surface :

Le réamorçage de la première couche peut également être réalisé à travers un masque pour mettre en évidence le contrôle spatial par voie photochimique (**Figure III-11**). Cette première couche est formée par polymérisation thermique du TMPTA. À la surface de cette couche est déposée une formulation composée d'amine dans l'ebecryl 605. La formulation est irradiée à travers le masque. Après 400 secondes d'irradiation, on remarque bien que la polymérisation reprend uniquement dans la zone exposée à la lumière (**Figure III-11**).

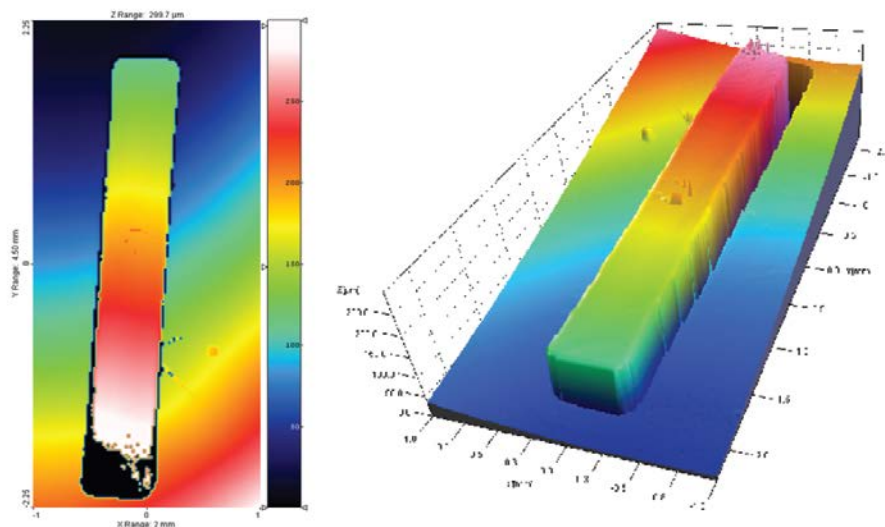


Figure III-11: Image obtenue par profilométrie de la première et de la deuxième couche. La première couche est préparée à partir de **A18** (1% w/w) dans le TMPTA. Le polymère est formé par voie thermique. Le réamorçage de la seconde couche est réalisé à travers un masque en utilisant: MDEA (1% w/w) dans l'ebecryl 605 sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) en laminé.

c) L'adhésion covalente de deux polymères : la combinaison NMP thermique/photopolymérisation

Les **Figures III-12A et C** représentent des polymères obtenus respectivement par voie thermique et photochimique. Le but de cette expérience est de lier par liaisons covalentes deux polymères ensemble soit par polymérisation thermique, soit par photopolymérisation (**Schéma III-17**).

Comme le montre le **Schéma III-17**, la polymérisation thermique se fait par NMP. Par contre, le réamorçage photochimique a lieu par la mise en œuvre d'un système de *Type II* photoamorceur/amine par une réaction de transfert d'électron suivi de proton entre **A18** à l'état excité et l'amine (**Schéma III-16**).

Dans le premier exemple, les deux films de polymère ont été obtenus par polymérisation thermique d'un monomère acrylate (ebecryl 605) en utilisant **A18** comme amorceur à 120°C. Ces films ont ensuite été assemblés par voie photochimique (lampe Hg-Xe) en utilisant une amine dans l'ebecryl 605 (**Figures III-12A et B**).

Dans le second exemple, deux autres films de polymère ont été préparés par photopolymérisation en utilisant **A18** avec l'amine dans l'ebecryl 605 (5 minutes d'irradiation). Ensuite, l'ebecryl 605 a été utilisé pour lier de manière covalente ces deux films à 120°C pendant 20 minutes (**Figures III-12C et D**).

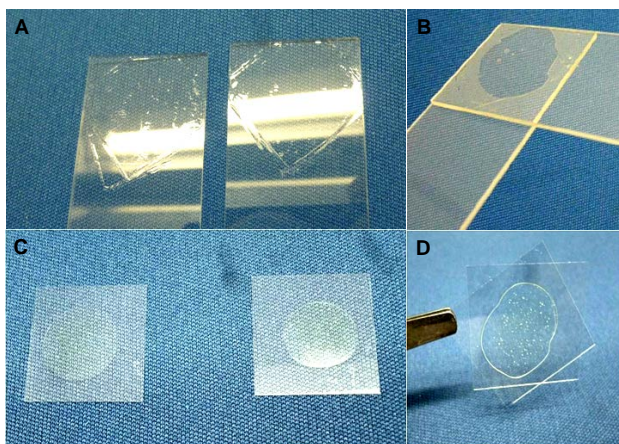


Figure III-12: Polymérisations de l'ebecryl 605 utilisant : **A)** **A18** (1% w/w) à 120°C ; **B)** MDEA (1% w/w) pour obtenir une adhésion covalente entre les deux films polymères formés dans A), sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) ; **C)** **A18** + MDEA (1%/2% w/w) après irradiation avec la lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) ; **D)** les deux films polymères formés dans C) sont liés avec l'ebecryl 605 sans amorceur à 120°C.

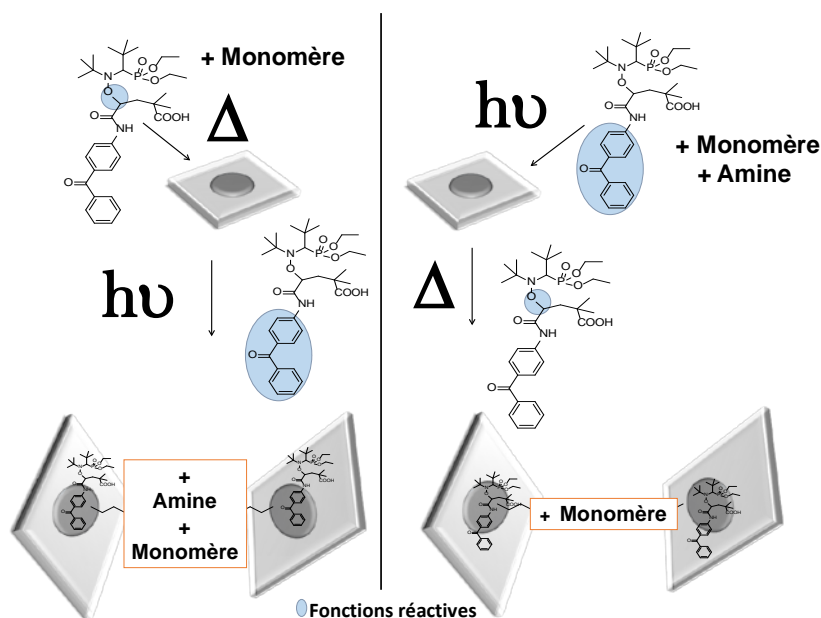


Schéma III-17: Adhésion covalente de deux films polymères (élaborés préalablement soit par voie photochimique, soit par voie thermique) en combinant les polymérisations thermiques et photochimiques; en laminé.

7- CONCLUSION

Une nouvelle famille d'alcoxyamine a été étudiée de façon à faire de la polymérisation radicalaire contrôlée par voie photochimique (NMP2). Pour ce faire, un chromophore (benzophénone, pyrène, naphthalène) a été greffé sur une alcoxyamine. Par le biais de différentes techniques expérimentales, et par modélisation moléculaire, on a pu montrer que l'on avait une coupure sélective de la liaison C-O avec la formation de nitroxydes stables sous irradiation lumineuse. Cette excellente réactivité est toutefois amoindrie par les réactions secondaires associées à la benzophénone. Afin de s'affranchir de ce problème, un autre chromophore (pyrène) a été utilisé, mais celui-ci formait une macroalcoxyamine peu réactive sous irradiation. Malgré tout, les modes photochimiques et thermiques ont pu être combinés. Des alcoxyamines actives de manière thermique et photochimique ont été utilisées pour faire de la structuration, de la modification de surface et l'adhésion covalente de films polymères.

L'inconvénient majeur de ces alcoxyamines est leur manque de stabilité dans le temps. Une alternative à la synthèse complexe d'alcoxyamines est de développer la NMP2 *in-situ*. C'est-à-dire, d'essayer de former directement une alcoxyamine à partir d'un photoamorceur de *Type I* et d'un composé nitroso commercial. Ceci sera l'objet de l'étude menée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III : VERS LA NMP2 *IN-SITU*

1- INTRODUCTION

Plusieurs méthodes ont été développées pour contrôler la polymérisation radicalaire. La NMP (Nitroxide Mediated Polymerization) est l'une des techniques les plus efficaces. Le principe repose principalement sur l'effet radical persistant (nitroxyde) qui conduit à des terminaisons réversibles.

Il y a quelques années, la NMP2 (Nitroxide Mediated PhotoPolymerization) est apparue (voir le chapitre précédent). Le principe est le même que la NMP classique, mis à part que l'activation des molécules se fait par voie photochimique. Les alcoxyamines doivent avoir un groupement chromophore du côté aminoxyle pour se dissocier sous irradiation lumineuse. En NMP2, la réactivité d'une alcoxyamine dépend surtout de sa structure. La synthèse est une étape clé dans le développement de nouvelles molécules, et l'optimisation des alcoxyamines est une étape longue. Celles-ci doivent former des nitroxydes de manière efficace et sélective lors d'une irradiation lumineuse. Pour contourner ce problème, il est possible de synthétiser très facilement une alcoxyamine grâce à la NMP *in-situ* [19a]. Cette technique de synthèse au cours de la polymérisation peut être facile à mettre en œuvre. Par exemple, à partir de la N-*tert*-butyl- α -isopropylnitron (Nit) (Schéma III-18) et d'un peroxyde de benzoyle (BPO ; PA), une alcoxyamine se forme directement après chauffage (Schéma III-19).

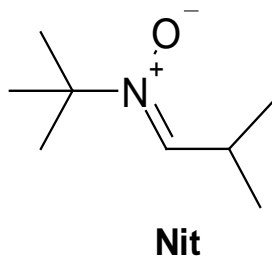


Schéma III-18 : La N-*tert*-butyl- α -isopropylnitron (Nit).

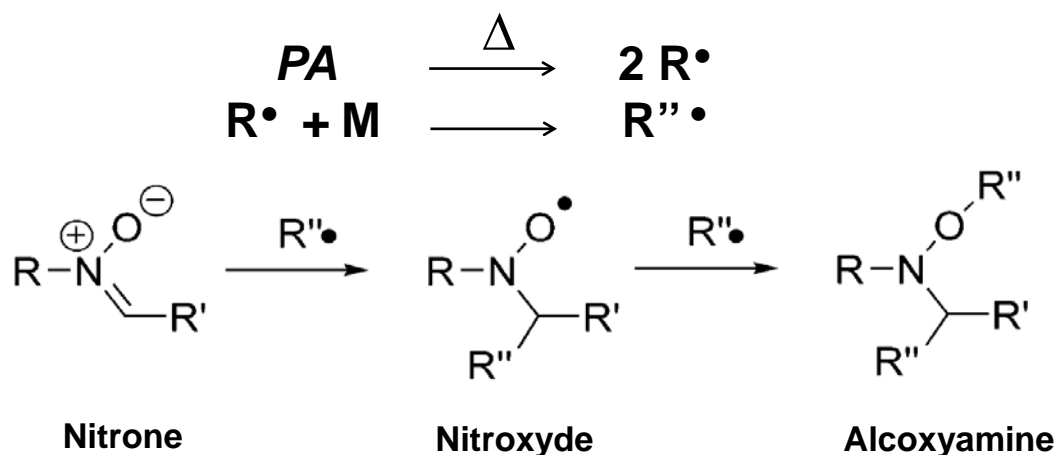


Schéma III-19 : Mécanisme de formation d'une alcoxyamine *in-situ* [19a].

Dans ce chapitre, les principes de la NMP *in-situ* et de la NMP2 seront combinés de manière à synthétiser photochimiquement une alcoxyamine photoactivable. Ainsi, nous allons tenter de développer la NMP2 *in-situ*. La Nit ne peut pas être utilisée dans notre cas car elle n'a pas de chromophore, rendant l'alcoxyamine finale non photosensible (Schéma III-18). À la place de la Nit, d'autres composés possédant un chromophore proche de la fonction aminoxy seront employés.

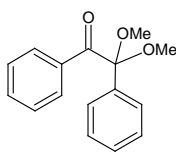
- Le 6-Nitroso-1,2-benzopyrone (**Nbz**);
- La benzophénone *tert*-butylnitrone (**BP-TBN**) et le naphthalène *tert*-butylnitrone (**Naph-TBN**).

Ces molécules vont pouvoir piéger les radicaux issus de la coupure photochimique de différents photoamorceurs : la DMPA (2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone) et le TPO (diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine oxide). Des sources d'irradiation émettant dans l'UV et le visible seront utilisées.

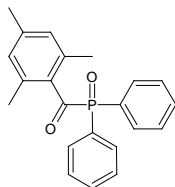
2- PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION

Les composés étudiés sont regroupés dans le Schéma III-20. La DMPA, le TPO et le **Nbz** sont des composés commerciaux (Aldrich). Les deux nitrones (**BP-TBN** et **Naph-TBN**) ont été synthétisées à l'institut de chimie radicalaire (ICR) dans l'équipe du Dr. Didier Gimes.

Photoamorceurs:

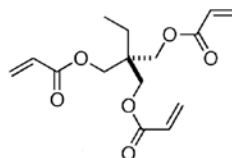


DMPA

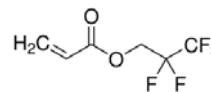


TPO

Monomères:

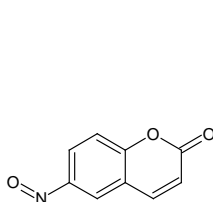


TMPTA

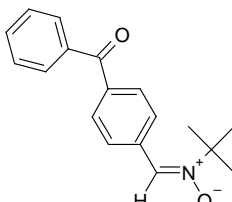


PpA

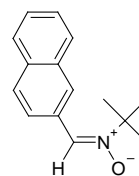
Agents de capture pour la NMP2 in-situ:



Nbz



BP-TBN



Naph-TBN

Schéma III-20 : Structures des composés étudiés.

Sur la **Figure III-13** sont représentées les propriétés d'absorption du composé nitroso (**Nbz**), des nitrones (**BP-TBN**, **Naph-TBN**), de la DMPA et du TPO. Les maxima d'absorption de **Nbz**, **BP-TBN** et **Naph-TBN** sont plus décalés vers le visible par rapport à ceux de la DMPA et au TPO (**Figure III-13** ; courbes 3,4,5 vs. 1,2). À 340 nm, les coefficients d'extinction molaire de **Nbz**, **BP-TBN** et **Naph-TBN** sont supérieurs à ceux de la DMPA avec respectivement, $\epsilon_{340 \text{ nm}} \sim 6\,540 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{340 \text{ nm}} \sim 14\,400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{340 \text{ nm}} \sim 5\,360 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs. $\epsilon_{340 \text{ nm}} \sim 245 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. À 380 nm, **Nbz**, **BP-TBN** et TPO ont le même coefficient d'extinction molaire : $\epsilon_{380 \text{ nm}} \sim 600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, par contre le **Naph-TBN** absorbe très peu. Les agents de capture absorbent bien dans la gamme 280-390 nm. Ainsi les sources d'irradiation pouvant être utilisées dans cette étude seront la lampe Hg-Xe et la lampe halogène (350-800 nm).

La présence d'un chromophore sur l'agent de capture devrait permettre la préparation d'alcoxyamines ayant des bonnes propriétés d'absorption lumineuse.

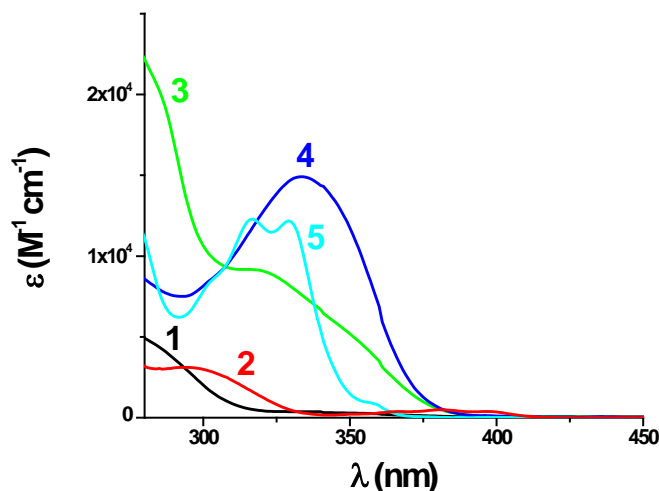


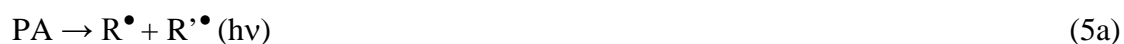
Figure III-13 : Spectres d'absorption UV-visible dans l'acétonitrile de : **1)** DMPA ; **2)** TPO ; **3)** Nbz ; **4)** BP-TBN; **5)** Naph-TBN.

Le mécanisme réactionnel se produisant entre les agents de capture et les photoamorceurs de *Type I* (DMPA, TPO) sous irradiation va être déterminé pour tenter de mettre en évidence, puis, de comprendre le processus de formation des alcoxyamines *in-situ*.

3- MÉCANISMES RÉACTIONNELS

a) Formation *in-situ* de l'alcoxyamine

En RPE, des nitroxydes sont observés lors d'une irradiation du couple **Nbz**/DMPA dans le *tert*-butylbenzène avec la lampe Hg-Xe (**Figure III-14B**). Dans un premier temps la solution a été irradiée sous azote pendant seulement 0,2 secondes. Le but de cette étape est de former le nitroxyde *in-situ* par addition des radicaux issus du photoamorceur sur l'agent de capture (6). En effet, si la solution est directement irradiée sous air, des radicaux issus de **PA** seront formés, mais ces derniers réagiront principalement avec l'oxygène (5a et b) et non avec le composé nitroso. Une telle réaction a été démontrée par RPE, car en irradiant la solution de **Nbz**/DMPA sous air aucun nitroxyde n'était observé. Lors d'une irradiation sous air, la DMPA va donc former des radicaux peroxyde (ROO^\bullet) non réactifs vis-à-vis des agents de capture (**Schéma III-21**; mécanisme (1)).



L'alcoxyamine est ensuite générée par recombinaison des radicaux issus du photoamorceur avec les nitroxydes (**Schéma III-21**).

b) Décomposition photochimique de l'alcoxyamine formée *in-situ*

Dans un deuxième temps, l'alcoxyamine préparée *in-situ* est mise en contact de l'oxygène puis irradiée sous air. De manière intéressante, la formation de nitroxydes est observée en RPE.

La quantité de nitroxydes formés augmente lors de l'irradiation UV (**Figure III-14A**). Les valeurs de couplage hyperfins (hfc) du nitroxyde sont : $a_N = 10,9 \text{ G}$ et $a_H = 2,3 \text{ G}$ (2H) (**Figure III-14B**), en accord avec la structure proposée dans le **Schéma III-21**. Ces résultats démontrent de manière claire que l'alcoxyamine formée *in-situ* est photosensible et peut se couper sous l'action de la lumière pour former des nitroxydes.

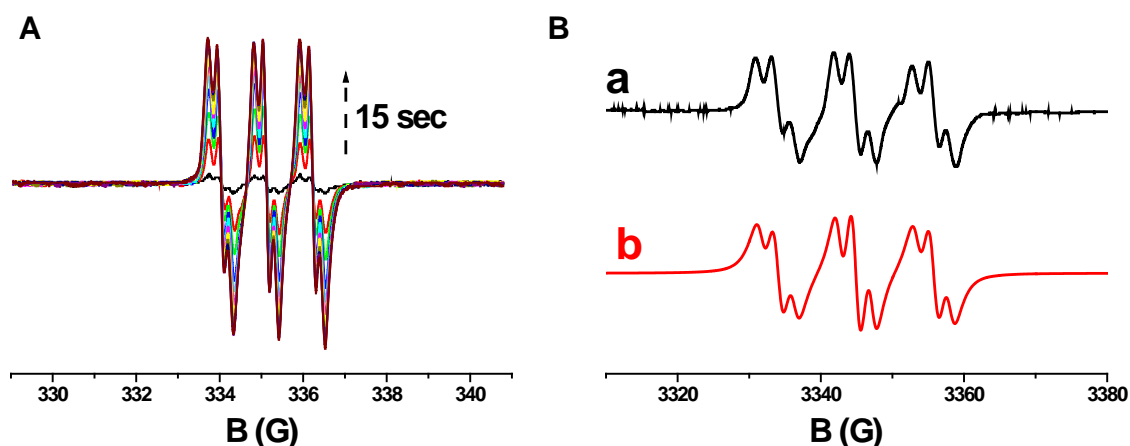


Figure III-14 : Spectres RPE d'une solution de : **A**) Nbz et DMPA, après 15 secondes d'irradiation (sous air); **B**) Nbz et DMPA après 0,2 secondes d'irradiation sous azote, spectre : a) expérimental et b) simulé. Irradiation avec la lampe Hg-Xe ($\lambda > 340 \text{ nm}$), dans le *tert*-butylbenzène.

c) Mécanisme proposé

Sur la base des résultats des points a et b, un mécanisme global peut être proposé. Sous azote, la DMPA forme deux radicaux lors d'une irradiation lumineuse. Ces derniers réagissent avec le composé nitroso pour former un nitroxyde puis une alcoxyamine (**Schéma III-21**).

Lorsque la solution est ensuite placée sous air, l'alcoxyamine va se décomposer sous irradiation et former des nitroxydes qui ne réagissent pas avec O₂. Seuls les radicaux carbonés issus de la coupure C-O seront capturés par O₂ pour former des peroxydes non observables en RPE. Ainsi la quantité de nitroxydes augmente avec le temps d'irradiation.

De manière remarquable, sous irradiation aucun radical aminyle n'est observé, ceci montre que la coupure de la liaison C-O de l'alcoxyamine formée *in-situ* est sélective, la coupure N-O n'ayant pas lieu.

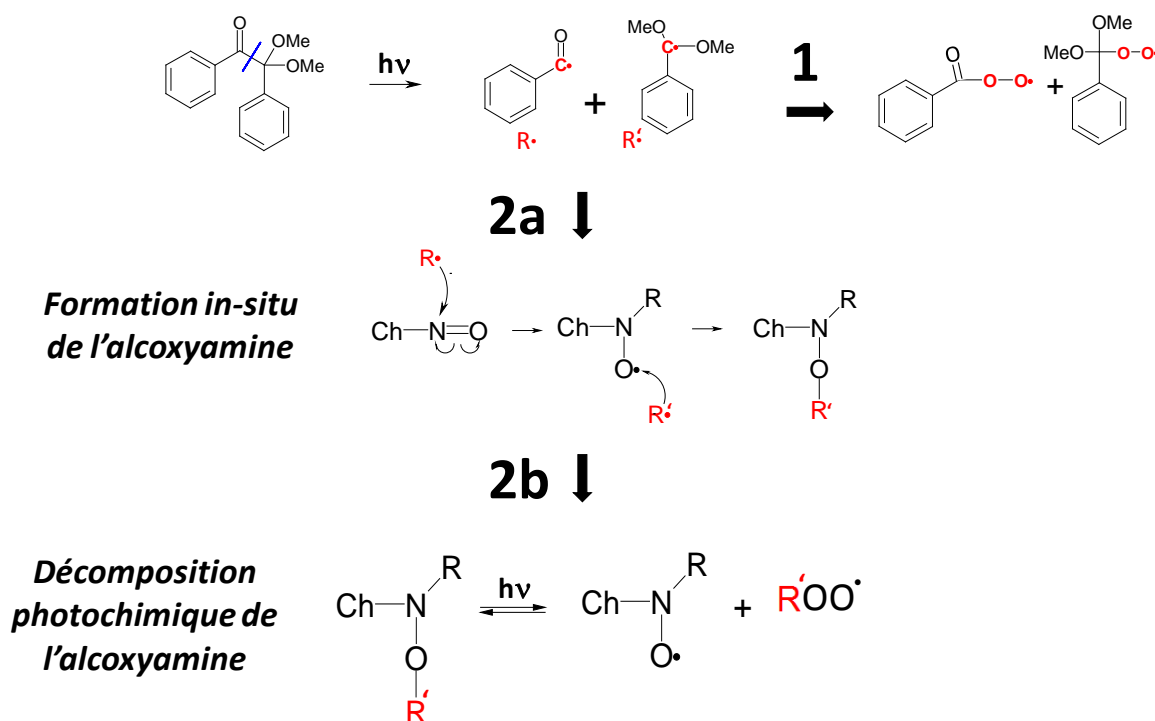


Schéma III-21: Mécanismes sous air (1) et sous azote (2). Ch : groupement chromophore.

Avec les agents de capture (**BP-TBN** et **Naph-TBN**) des résultats proches du **Nbz** ont été obtenus (voir **page 154**). Cependant, la formation des nitroxydes sous irradiation de l'alcoxyamine formée était beaucoup plus faible, suggérant une photodissociation beaucoup moins favorable. Ceci est en accord avec la présence d'un chromophore plus éloigné de la liaison

C-O à dissocier pour des nitrones par rapport aux nitrosos. Les nitrosos seront donc à privilégier en NMP2 *in-situ*. Une comparaison plus détaillée nitrone/nitroso sera fournie **page 154**.

Grâce aux bonnes propriétés d'absorption que possèdent les agents de capture de part la présence d'un chromophore, la formation d'alcoxyamines photosensibles a pu être prouvée pour le mélange **Nbz**/DMPA. Ce système amorceur va donc être utilisé pour la photopolymérisation par NMP2 *in-situ* d'un monomère acrylique.

4- PHOTOPOLYMERISATION EN FILM D'UN MONOMERE ACRYLIQUE

Dans ce point, uniquement le composé nitroso (**Nbz**) sera étudié. Pour le couple **Nbz**/DMPA la photopolymérisation radicalaire du TMPTA sera réalisée sous lumière UV, et sous lumière visible pour **Nbz**/TPO. Le photoamorceur TPO peut en effet être utilisé dans le proche visible contrairement à la DMPA.

a) Dans l'ultra-violet

Comme illustré dans la **Figure III-15**, la polymérisation radicalaire du TMPTA est réalisée avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) en laminé. Une excellente cinétique de polymérisation est obtenue avec la DMPA seule (**Figure III-15A**, courbe 1). La réaction est très rapide et une conversion finale de 50% est relevée en seulement 100 secondes d'irradiation. En ajoutant le **Nbz**, la conversion finale est similaire à la DMPA seule. Par contre, on note un temps d'inhibition de 20 secondes (**Figure III-15A**, courbe 2). Cette inhibition est attribuée à la réaction se produisant entre la DMPA et le **Nbz**. Durant ces 20 secondes, les radicaux issus de la DMPA vont s'additionner sur le **Nbz** de sorte à former une alcoxyamine (voir **Schéma III-21**). Une fois l'alcoxyamine formée, celle-ci va jouer le rôle de photoamorceur/contrôleur pour la polymérisation du TMPTA. Une cinétique de photopolymérisation « on-off » de ce système amorceur deux composants (**Nbz**/DMPA) dans le TMPTA est représentée dans la **Figure III-15B**. La cinétique montre clairement que sans irradiation lumineuse il n'y a aucune polymérisation, alors qu'en présence de lumière la polymérisation peut reprendre. Le réamorçage est ainsi bien mis en évidence. Dans la **Figure III-15A**, courbe 1, une consommation importante de la DMPA est observée après 20 secondes d'irradiation. Le réamorçage observé pour des temps plus longs dans la **Figure III-15B** est donc attribué à la présence d'alcoxyamines photosensibles

formées *in-situ*. Sur la **Figure III-15B**, les marches d'activation/désactivation des chaînes polymères ne sont pas visibles pour un temps d'irradiation inférieur à 25 secondes. Ceci est représentatif du temps de formation de l'alcoxyamine.

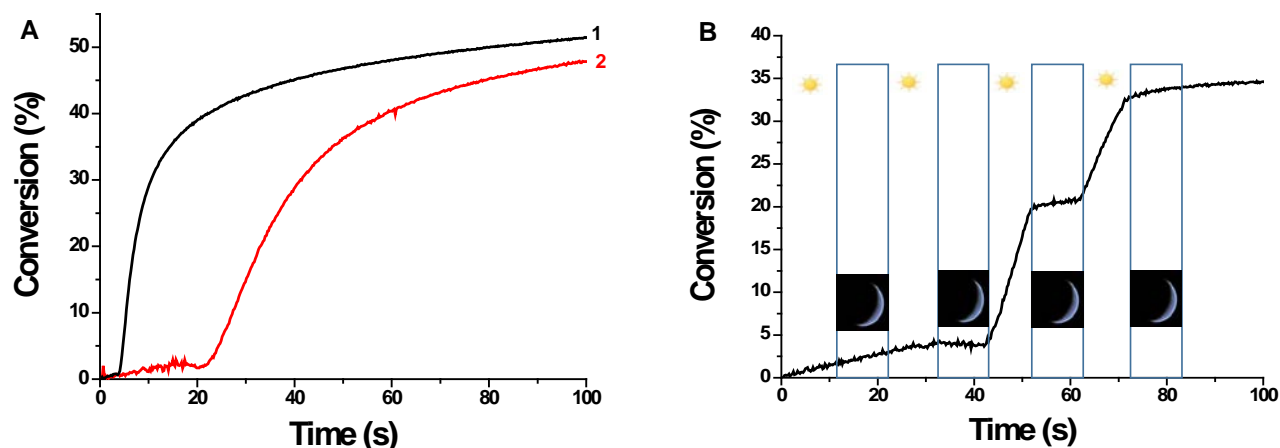


Figure III-15: Cinétiques de photopolymérisation en utilisant différents systèmes photoamorceurs dans le TMPTA: **A)** 1) DMPA (1% w/w); 2) **Nbz** + DMPA (0,5%/1% w/w); **B)** Cinétique « on-off » de **Nbz** + DMPA (0,5%/1% w/w); Sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) en laminé.

Une alcoxyamine a pu être formée *in-situ* à partir d'un composé nitroso et d'un photoamorceur de *Type I* sous lumière UV. Par la suite, un autre photoamorceur absorbant dans le proche visible (TPO) va être utilisé pour tenter de former une alcoxyamine sous lumière visible cette fois-ci.

b) Sous lumière visible

La cinétique de photopolymérisation « on-off » du mélange **Nbz**/TPO dans le TMPTA est représentée dans la **Figure III-16** sous irradiation avec une lampe halogène (irradiation visible principalement). Une conversion finale de 40% est observée pour ~ 400 secondes d'exposition lumineuse. Les marches d'activation/désactivation des chaînes polymères suggèrent un bon réamorçage sous lumière visible. La cinétique de polymérisation est cependant plus lente sous lumière visible que sous UV (lampe halogène vs. lampe Hg-Xe). Ce comportement peut être expliqué de la façon suivante : i) l'intensité de la lampe halogène (visible) est inférieure à celle de la lampe UV et/ou ii) la photodissociation de l'alcoxyamine dans le visible est plus difficile que

dans l'UV, de par le chromophore coumarine de **Nbz** qui absorbe plus dans l'UV que dans le visible (voir **Figure III-13**).

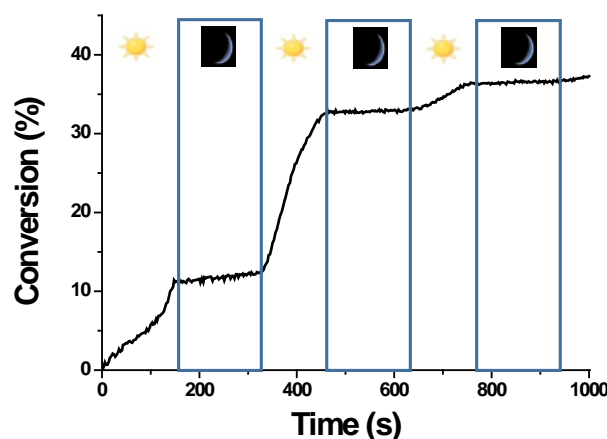


Figure III-16: Cinétique de photopolymérisation de **Nbz** + TPO (0,5%/1% w/w) dans le TMPTA. Sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm) en laminé.

Les propriétés de réamorçage démontrées dans ce point vont maintenant être utilisées pour faire de la modification de surface d'un film polymère.

c) **Modification de surface**

Pour mettre en évidence le bon réamorçage du système amorceur composé de **Nbz**/TPO, une analyse d'angle de surface (eau/polymère) est faite en utilisant deux monomères ayant des propriétés hydrophiles/hydrophobes différentes (**Figure III-17**). La première couche est réalisée dans le TMPTA après irradiation avec la lampe halogène. La surface est rincée à l'acétone pour éviter la présence de traces de monomère résiduel. Puis une goutte d'eau est déposée à la surface. Un angle de contact de 55° est mesuré montrant un caractère hydrophile (**Figure III-17A**). Un monomère fluoré (PpA: acrylate de 2,2,3,3,3,-pentafluoropropyle) est ensuite placé sur cette première couche, puis une seconde irradiation est effectuée. Un angle de surface de 110° est alors noté sur cette deuxième couche (**Figure III-17B**). La surface est donc devenue hydrophobe, ce changement est associé aux groupements fluorés du PpA présents à la surface. Le réamorçage de la deuxième couche est également mis en évidence par une analyse XPS (**Tableau III-1**; **Figure III-18**). Cette technique renseigne sur la nature des composés présents à la surface d'un échantillon. À la surface de la seconde couche seulement du carbone, du fluor et de l'oxygène sont détectés. Les pourcentages atomiques sont regroupés dans le **Tableau III-1**. La **Figure III-**

18 montre clairement la présence importante de fluor sur la surface finale, en accord avec les angles de contact eau/polymère obtenus.

L'utilisation de lumière visible (plus douce) associée à des sources bon marché est une grande amélioration apportée ici par la NMP2 *in-situ*.

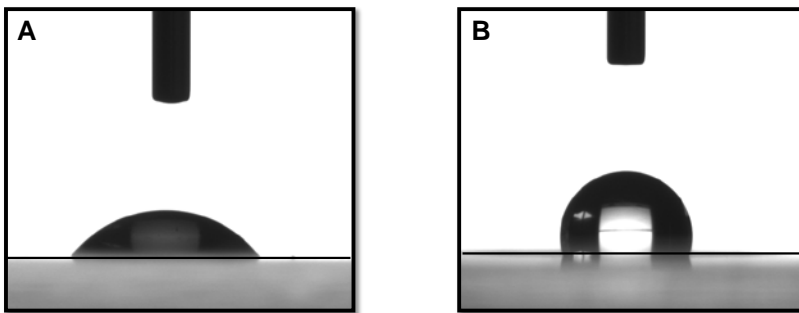


Figure III-17: Analyses d'angle de contact (eau/polymère) de: **A)** **Nbz** + TPO (0,5%/1% w/w) dans le TMPTA; **B)** après réamorçage de **A)** avec un monomère fluoré (PpA: acrylate de 2,2,3,3,3,-pentafluoropropyle). Irradié avec une lampe halogène en laminé.

Tableau III-1: Quantification des composés présents à la surface de la deuxième couche.

Composés	C 1s	F 1s	O 1s
Atome %	53,69	14,9	31,41

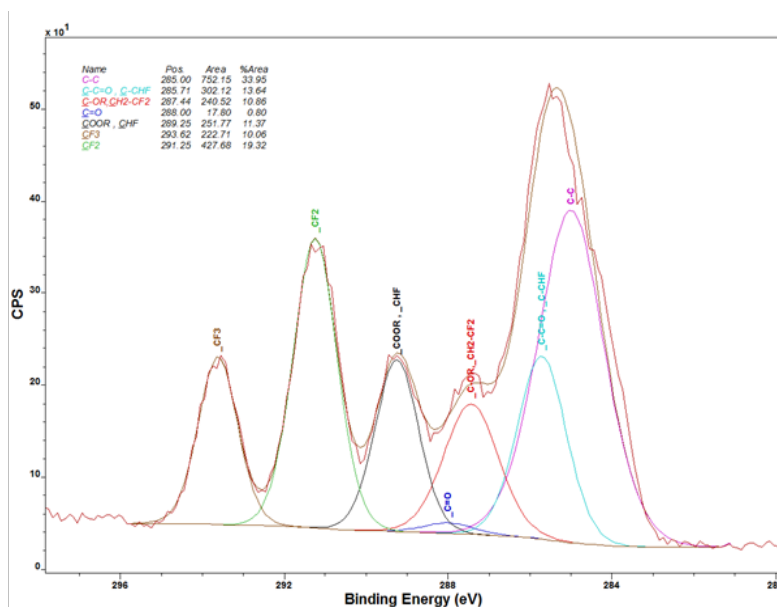


Figure III-18: Spectre XPS après réamorçage avec le monomère fluoré.

Dans cette partie, une alcoxyamine est formée *in-situ* à partir d'un composé nitroso (**Nbz**). Par la suite, des nitrones vont être utilisées pour amorcer la photopolymérisation radicalaire. Une comparaison de la réactivité nitroso/nitronne sera discutée.

5- COMPARAISON ENTRE NITROSO ET NITRONES EN NMP2 *IN-SITU*

La **Figure III-19** décrit la photopolymérisation « on-off » du TMPTA sous irradiation visible en présence des systèmes nitronne (**BP-TBN** ou **Naph-TBN**)/TPO dans le TMPTA. De manière intéressante, la cinétique de photopolymérisation démontre un réamorçage pour les systèmes **BP-TBN**/TPO et **Naph-TBN**/TPO, sur les **Figures III-19A** et **B** respectivement. Au début de la polymérisation, les marches espèces actives/espèces dormantes ne sont pas visibles. Tout comme avec le **Nbz**, ce comportement est attribué au temps de formation de l'alcoxyamine *in-situ*. Une différence de réactivité est tout de même notée entre la **BP-TBN** et le **Naph-TBN**, avec respectivement des conversions finales de 35% et 27%. Cette différence s'explique par les propriétés d'absorption des deux nitrones ; la **BP-TBN** possède une meilleure absorption dans le proche visible que le **Naph-TBN**. En RPE, aucun radical n'est observé pour les couples **BP-TBN**/TPO et **Naph-TBN**/TPO sous irradiation UV et visible, donc très peu de nitroxydes sont formés.

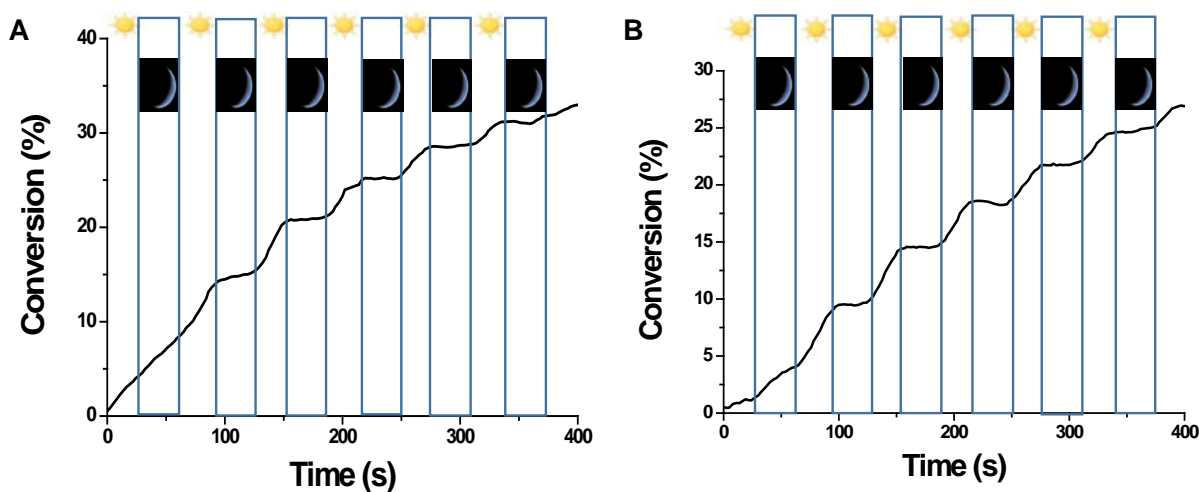


Figure III-19: Cinétiques de photopolymérisation utilisant différents systèmes photoamorceurs dans le TMPTA: **A)** **BP-TBN** + TPO (0,5%/1% w/w); **B)** **Naph-TBN** + TPO (0,5%/1% w/w). Sous irradiation avec une lampe halogène en laminé.

Des structures de macroalcoxyamines formées à partir de **Nbz**, **BP-TBN** et **Naph-TBN** avec le TPO sont proposées dans le **Schéma III-22**. Avec le composé nitroso, le chromophore est directement lié à la partie aminoxyle (**A**), tandis que pour les nitrones il y a un carbone qui sépare le chromophore de l'aminoxyle (**B** et **C**). Cette différence peut expliquer que le **Nbz** forme facilement des nitroxydes sous irradiation par rapport à la **BP-TBN** et au **Naph-TBN**. En effet, il a déjà été montré qu'une forte proximité chromophore/liaison C-O favorise le transfert d'énergie intramoléculaire pour une coupure efficace [36c]. **Les nitrosos seraient donc à recommander en NMP2 *in-situ*.**

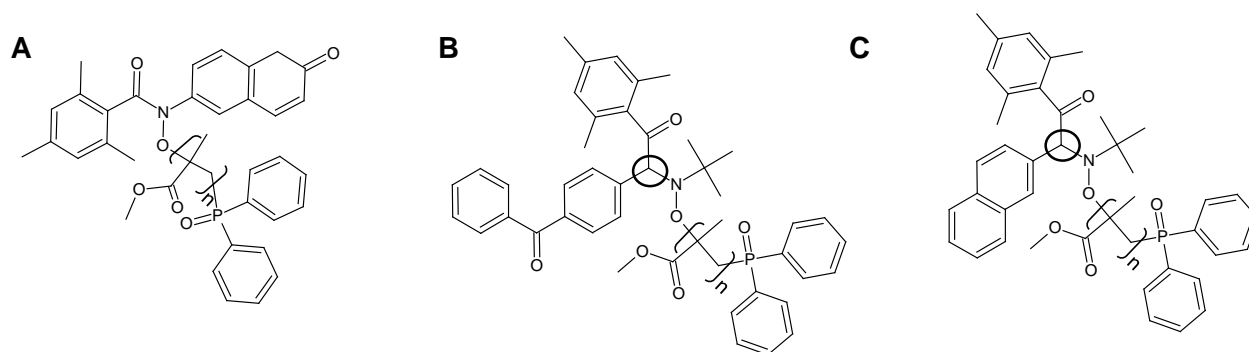


Schéma III-22: Structures possibles de macroalcoxyamines formées *in-situ* avec le TPO dans le MMA; A) Nbz; B) BP-TBN; C) Naph-TBN.

6- CONCLUSION

Ce troisième chapitre présente une alternative à la synthèse d'alcoxyamines photosensibles. En utilisant deux composés commerciaux (Nbz avec le TPO ou la DMPA), il est possible de former rapidement une alcoxyamine sous irradiation. Cette dernière est obtenue en faisant réagir un composé nitroso portant un groupement chromophore avec un photoamorceur de *Type I*. La présence du chromophore est importante pour que l'alcoxyamine générée soit photosensible.

L'alcoxyamine formée *in-situ* génère des nitroxydes après irradiation lumineuse, elle permet également un bon réamorçage de la polymérisation. Un mécanisme de formation des nitroxydes est présenté grâce aux différentes techniques de caractérisation utilisées. L'inconvénient avec le composé nitroso est son assez faible solubilité dans les monomères. Par exemple, il a été difficile de faire de la polymérisation contrôlée dans un monomère monofonctionnel.

Une dernière étude comparant le nitroso aux nitrones a été réalisée, les résultats ont montré que les nitrones n'étaient pas très adaptées pour faire de la NMP2 *in-situ*. Par ailleurs, il est difficile de former des nitroxydes dans le visible par ce mode de synthèse (NMP2 ou NMP *in-situ*).

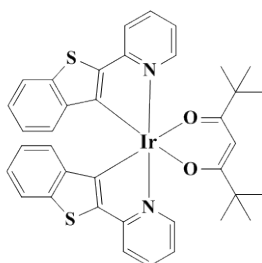
Ainsi, dans le chapitre qui suit, l'ATRP2 va être développée car récemment différentes études [25a] ont montré que la polymérisation pouvait être contrôlée par cette technique en employant des sources d'irradiation visible.

CHAPITRE IV : UN NOUVEAU COMPLEXE D'IRIDIUM POUR L'ATRP2 INDUITE PAR LA LUMIÈRE VISIBLE

1- INTRODUCTION

Les complexes organométalliques ont été largement utilisés pour les photopolymérisations radicalaires d'acrylates et cationiques des monomères époxy et vinyle éther [1,41]. Le système amorceur est généralement composé d'un catalyseur jouant le rôle de photoamorceur et d'un ou plusieurs additifs. Ces derniers permettent de régénérer le catalyseur après irradiation lumineuse. Une large gamme de complexes organométalliques ont été développés pour être employés comme photocatalyseur de polymérisation contrôlée/vivante [23e, 24-28,42]. Le métal le plus employé reste l'iridium car il permet d'accéder à des architectures contrôlées sous irradiation tout en étant régénéré par la suite. C'est ce que Hawker et al. [25a] ont récemment montré en utilisant l'Ir(ppy)₃ comme catalyseur. **Bien que les complexes d'iridium coûtent très chers : typiquement 500 € les 100 mg, les performances atteintes sont excellentes. Le mécanisme réactionnel a été donné page 123. Une approche basée sur des composés beaucoup moins onéreux (complexe de fer) sera donnée dans le Chapitre V.**

Dans ce chapitre, un nouveau complexe d'iridium (nIr) absorbant fortement dans le visible est proposé (Schéma III-23). Ce composé a été développé en collaboration avec le Dr. Frédéric Dumur (ICR-Marseille) car il possède de bien meilleures propriétés d'absorption que l'Ir(ppy)₃, permettant un meilleur recouvrement spectral avec les sources d'irradiation visibles. Il sera utilisé comme photoamorceur de polymérisation radicalaire, cationique et radicalaire contrôlée/vivante. Ce catalyseur a également été utilisé pour des applications en modification de surface.



nIr

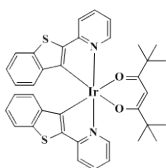
Schéma III-23 : Structure du composé **nIr**.

Les résultats obtenus avec le **nIr** vont être brièvement décrits, l'ensemble étant présenté sous forme de publication à la fin de ce chapitre.

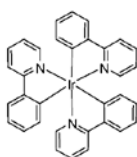
2- COMPARAISON ENTRE LE NOUVEL IRIDIUM (**nIr**) ET **L'Ir(ppy)₃**

Les composés étudiés sont regroupés dans le **Schéma III-24**. La provenance des composés est indiquée dans la publication.

Catalyseurs:

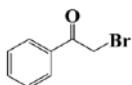


nIr



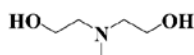
Ir(ppy)₃

Amorceur:



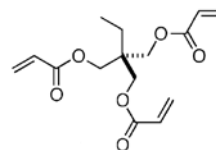
PBr

Amine:



MDEA

Monomère:



TMPTA

Schéma III-24 : Structures des composés utilisés.

a) Propriétés d'absorption

Les propriétés d'absorption du nouveau complexe d'iridium **nIr** sont comparées à celles de l'**Ir(ppy)₃** sur la **Figure III-20**. Le **nIr** possède un coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{\text{max}} \sim 7\,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 372 nm, mais le point le plus remarquable est que ce composé absorbe bien aux longueurs d'onde du visible (e.g. $\epsilon_{\text{max}} \sim 5\,200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 476 nm vs. $< 1\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour

l'Ir(ppy)₃). Ce nouveau complexe est clairement caractérisé par de biens meilleures propriétés d'absorption pour $\lambda > 300$ nm que l'Ir(ppy)₃. Par exemple, à 457 nm, qui est la longueur d'onde d'émission de la LED utilisée en photopolymérisation, $\epsilon_{\text{Ir(ppy)}_3} \sim 1\,300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs. $4\,600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour **nIr**.

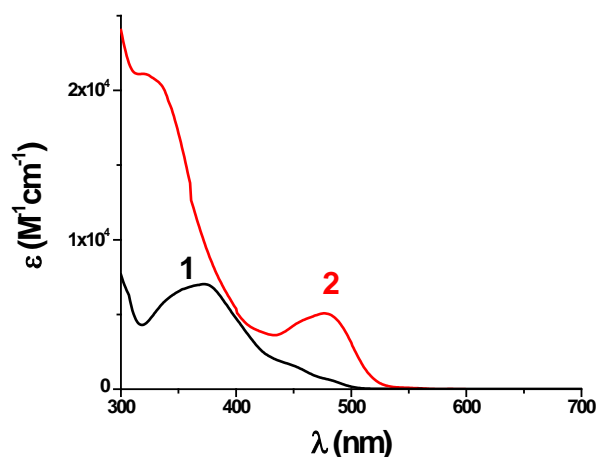


Figure III-20: Spectres d'absorption UV-visible dans l'acétonitrile de: **1)** Ir(ppy)₃; **2)** **nIr**.

Étant donné que le **nIr** absorbe bien dans le visible, il va être utilisé pour réaliser la photopolymérisation radicalaire d'un monomère acrylique en présence des additifs nécessaires pour un cycle catalytique.

b) Cinétiques de polymérisation sous lumière visible (457 nm)

La polymérisation d'un monomère acrylique trifonctionnel (TMPTA) est réalisée à 457 nm en utilisant différent systèmes amorceurs (**Figure III-21**). Lorsque l'Ir(ppy)₃ et le **nIr** sont employés seuls, il n'y a aucune polymérisation du TMPTA sous irradiation lumineuse. Les deux systèmes amorceurs comportant l'Ir(ppy)₃/PBr avec et sans MDEA sont totalement inefficaces (**Figure III-21**, courbes 1 et 3). À l'inverse, pour le nouvel iridium **nIr**, une polymérisation a lieu pour les systèmes amorceurs composés de **nIr**/PBr et **nIr**/PBr/MDEA, avec respectivement ~ 30 et 47% de conversion (**Figure III-21**, courbes 2 et 4). Une bien meilleure réactivité est notée avec le **nIr**, ce qui peut être attribué aux meilleures propriétés d'absorption de ce complexe à 457 nm comparé à l'Ir(ppy)₃.

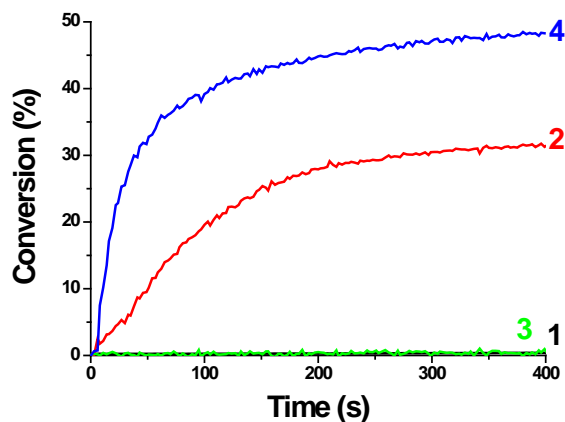


Figure III-21: Cinétiques de photopolymérisation du TMPTA en utilisant différents systèmes photoamorceurs: **1)** Ir(ppy)₃/PBr (0,5%/3% w/w); **2)** **nIr**/PBr (0,5%/3% w/w); **3)** Ir(ppy)₃/PBr/MDEA (0,5%/3%/5% w/w); **4)** **nIr**/PBr/MDEA (0,5%/3%/5% w/w); sous irradiation avec une LED@457 nm; en laminé.

Les cinétiques de polymérisation ont montré que le **nIr** était efficace pour amorcer la polymérisation radicalaire sous lumière visible. Par la suite, ce catalyseur va être utilisé pour la photopolymérisation contrôlée/vivante du méthacrylate de méthyle.

3- VERS LA PHOTOPOLYMERISATION CONTRÔLÉE ?

L'Ir(ppy)₃ a récemment montré ses qualités comme excellent photoamorceur pour les polymérisations contrôlées (voir **Introduction**). Ainsi, le nouveau catalyseur **nIr** va également être utilisé en présence de PBr pour réaliser la polymérisation du MMA dans le DMF, en irradiant avec une LED@462 nm (**Figure III-22**). La bonne linéarité du $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps d'irradiation ainsi que de la masse moyenne en nombre (M_n) avec la conversion mettent en évidence un caractère contrôlé/vivant (**Figures III-22A et B**). Des indices de dispersité (\bar{D}) allant de 1,2 à 1,6 ont été observés. Par contre, pour des temps longs d'irradiation, les indices de dispersité s'élargissent ce qui montre la formation de chaînes mortes. D'autres expériences appuient ce résultat (voir **publication**). Un bon contrôle est noté pour des concentrations faibles en catalyseur, cette tendance avait déjà été observée sur l'Ir(ppy)₃ dans la littérature [25a].

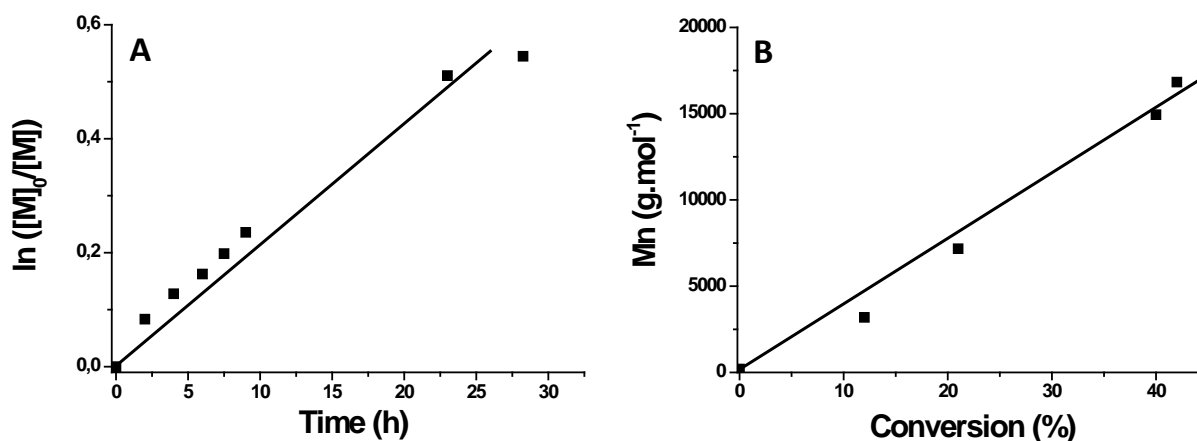


Figure III-22: Photopolymérisation du MMA dans le DMF en utilisant: **nIr**/PBr (**nIr**: 7,5 μ mol, PBr: 0,5 mmol, DMF: 68,41 mmol, MMA: 49,94 mmol) irradié avec une LED@462 nm : **A**) Évolution du $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps d'irradiation; **B**) Évolution de la M_n avec la conversion.

4- CONCLUSION

Ce chapitre présente un nouveau complexe d'iridium (**nIr**) possédant de bonnes propriétés d'absorption pour des $\lambda > 300$ nm et plus particulièrement pour le visible. Ce catalyseur est efficace pour amorcer la polymérisation radicalaire sous lumière visible. De plus, il a été utilisé pour faire de la polymérisation contrôlée/vivante du MMA à 462 nm, où une bonne linéarité de la M_n avec la conversion a été démontrée. Enfin, ce catalyseur a également été employé pour faire de la modification de surface avec un réamorçage uniquement dans les zones irradiées, permettant ainsi de tirer avantage du contrôle spatial de la réaction.

Les résultats sont décrits plus en détails dans la publication associée à cette étude et présentée à la fin de ce chapitre.

Les complexes d'iridium étant très onéreux à préparer, une approche à plus bas coût va être présentée dans le chapitre suivant avec l'utilisation de complexes de fer.



Cite this: *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 613

Photoredox catalysis using a new iridium complex as an efficient toolbox for radical, cationic and controlled polymerizations under soft blue to green lights†

Sofia Telitel,^a Frederic Dumur,^b Siham Telitel,^a Olivier Soppera,^a Marc Lepeltier,^c Yohann Guillaneuf,^b Julien Poly,^a Fabrice Morlet-Savary,^a Philippe Fioux,^a Jean-Pierre Fouassier,^d Didier Gimes^{*b} and Jacques Lalevée^{*a}

A new iridium complex (**nIr**) was designed and investigated as a photoinitiator catalyst for radical and cationic polymerizations upon very soft irradiations (lights ranging from 457 to 532 nm). A ring-opening polymerization (ROP) of an epoxy monomer was easily promoted through the interaction between **nIr** and an iodonium salt (Iod) upon light. The addition of *N*-vinylcarbazole (NVK) enhances the performance. In radical polymerization, **nIr** can be efficient in combination with phenacyl bromide (PBr) and optionally an amine: these photoinitiating systems work according to an original oxidative cycle and a regeneration of **nIr** is observed. A control of the methyl methacrylate polymerization (conducted under a 462 nm light) with 1.2–1.6 polydispersity indexes was displayed. Surface modifications by direct laser write was also easily carried out for the first time through surface re-initiation experiments, *i.e.* the dormant species being reactivated by light in the presence of **nIr**; the polymer surfaces were analyzed by XPS. The chemical mechanisms were examined through laser flash photolysis, NMR, ESR and size exclusion chromatography experiments.

Received 2nd October 2014,
Accepted 20th November 2014

DOI: 10.1039/c4py01358a

www.rsc.org/polymers

Introduction

The use of metal based complexes and metal free organic compounds as photocatalysts in organic chemistry is now well-documented.^{1–5} In this field, photoredox catalysis has been found to be a very elegant approach for the generation of radicals upon very soft conditions (sunlight, fluorescences bulbs, LED bulbs...).^{1–5} Although organometallic complexes have been relatively widely proposed in the photopolymerization area,^{6,7} this photoredox catalysis has been only recently introduced in the photoinduced free radical polymerization FRP of acrylates and cationic polymerization CP (or free radical promoted cationic photopolymerization FRPCP) of epoxides and vinyl ethers. In that case, the photoinitiating system (PIS) is based on a photoinitiator catalyst (PIC) in combination with

various additives *i.e.* oxidation and reduction agents allowing catalytic cycles and regeneration of the PIC. Ruthenium or iridium complexes as well as metal-free organic compounds have been shown to act as efficient PICs in suitable PISs (containing diphenyliodonium hexafluorophosphate (Iod/silane) or phenacyl bromide (PBr)/*N*-methyldiethanolamine (MDEA) and working through oxidation or reduction cycles) to initiate such reactions using very soft irradiation conditions;^{8–10} see also a recent review in ref. 11 and references therein.

On another side, the control of polymerization reactions that is usually thermally achieved through atom transfer radical polymerization (ATRP), nitroxide mediated polymerization (NMP) and reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT)¹² has been extended in the last years to a control through a photochemical activation.^{13–22} In this area, copper^{13–15} and iridium^{16–19} complexes are largely used as photocatalysts for a successful access to complex architectures or polymer functionalization under exposure to household fluorescent tubes,^{16a} mercury lamp,¹⁸ or LEDs (420 or 435 nm)^{17,19} delivering near UV or/and visible lights;^{16a,13,19} even sunlight can be used.¹³ The most widely encountered Ir complex in controlled or living radical polymerization but also in mediated atom transfer radical addition (ATRA) is tris-[2-phenylpyridinato-C²,N] iridium(III) [**Ir(ppy)₃**].^{16–19}

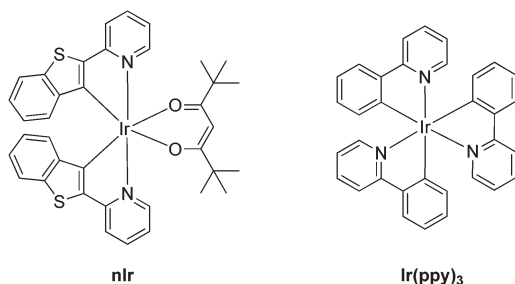
^aInstitut de Science des Matériaux de Mulhouse, UMR CNRS-UHA 7361, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France. E-mail: jacques.lalevee@uha.fr

^bAix-Marseille Université, CNRS, Institut de Chimie Radicale, UMR 7273, F-13397 Marseille, France. E-mail: didier.gimes@univ-amu.fr

^cInstitut Lavoisier de Versailles ILV, UMR 8180 CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

^dENSCMu-UHA, 3 rue Alfred Werner, 68200 Mulhouse, France

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4py01358a



Scheme 1

The search for other iridium complexes is driven by the requirement to have systems exhibiting better light absorption properties and, if possible, an ever enhanced reactivity. Indeed, **Ir(ppy)₃** is characterized by a maximum absorption wavelength in the UV range (~370 nm) and its visible light absorption remain rather moderated. We have already checked the ability of various Ir complex derivatives for the CP of an epoxide (Ir complex/Iod/silane as PIS) and the FRP of acrylates (Ir complex/PBr/MDEA as PIS).^{23,24}

In the present paper, we propose a new iridium complex (**Ir(btp)₂(tmd)** also called **nIr** in Scheme 1) as a novel PIC with enhanced efficiency under visible light (laser diodes at 457 and 532 nm, LED at 462 nm and household halogen lamp) for (i) CP/FRPCP (when combined with Iod and eventually *N*-vinylcarbazole NVK), (ii) FRP (PBr and optionally MDEA being added), (iii) controlled/living radical polymerization and (iv) polymer surface modification, including micropatterning by laser direct writing. According to the novel ligands that have been introduced, a change in the reactivity can be expected. The chemical mechanisms are investigated by electron spin resonance (ESR), laser flash photolysis, size exclusion chromatography, absorption and luminescence experiments. Shifting the absorption spectrum of such advanced photoinitiating

systems towards visible wavelengths is bringing specific advantages such as recourse to low cost and low-energy light sources or even solar light and laser diodes for direct write.

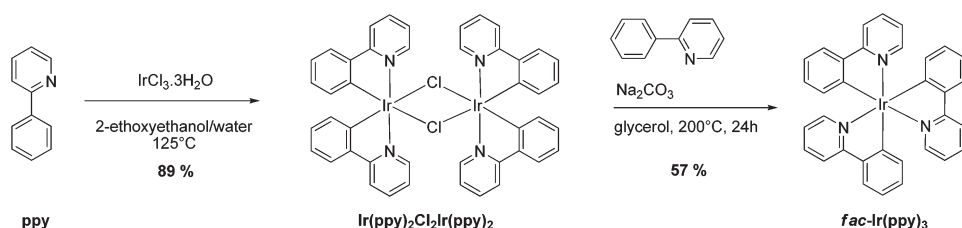
Experimental section

Synthesis of **Ir(btp)₂(tmd)**

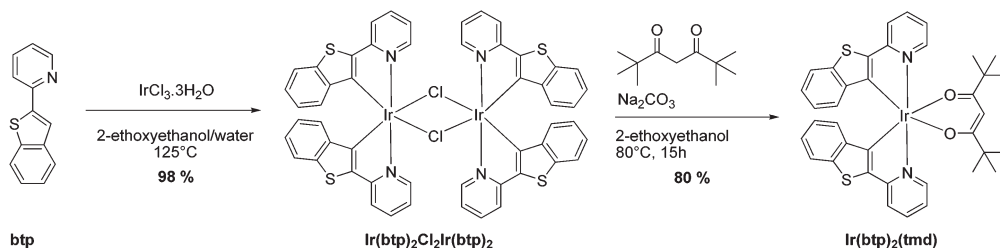
¹H and ¹³C NMR spectra were recorded at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance 300 spectrometer equipped with a QNP probe head: ¹H (300 MHz) and ¹³C (75 MHz). The ¹H chemical shifts were referenced to the solvent peak: CDCl₃ (7.26 ppm), and the ¹³C chemical shifts were referenced to the solvent peak: CDCl₃ (77.0 ppm). All starting materials and solvents were purchased from Aldrich or Alfa Aesar and used as supplied commercially. The synthetic procedure is summarized in Schemes 2 and 3.

Ir(ppy)₂Cl₂Ir(ppy)₂. To a solution of 2-phenylpyridine (2.29 g, 14.8 mmol) in a 2-ethoxyethanol/water (75 : 25, 50 mL) mixture was added IrCl₃·3H₂O (1.45 g, 4.23 mmol). The reaction was stirred at reflux for 24 h. Then, water (50 mL) was added and the product was filtered, washed, with ethanol and diethyl ether. The product was then isolated as a yellow powder (2.02 g, 89%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): 9.25 (d, ³J = 5.4 Hz, 4H), 7.88 (d, ³J = 8.1 Hz, 4H), 7.75 (dt, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 4H), 7.50 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 4H), 6.77 (m, 8H), 6.57 (dt, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 4H), 5.94 (d, ³J = 7.5 Hz, 4H).

fac-Ir(ppy)₃. To a suspension of the dimer Ir(ppy)₂Cl₂Ir(ppy)₂ (200 mg, 0.187 mmol) in glycerol (30 mL) was added 2-phenylpyridine (87 mg, 0.56 mmol) and sodium carbonate (200 mg, 1.87 mmol). The reaction mixture was stirred at reflux for 24 h. Then, water (50 mL) was added and the product was filtered, washed, with ethanol and diethyl ether. The product was purified by chromatography on silica gel and



Scheme 2



Scheme 3

was isolated as a yellow powder (140 mg, 57%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 7.89 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 3H), 7.67 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 3H), 7.59 (dt, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 3H), 7.54 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 3H), 6.90 (m, 12H). MS (ESI) Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{IrN}_3$ 655.1599; Found 655.1633 $[\text{M}]^+$.

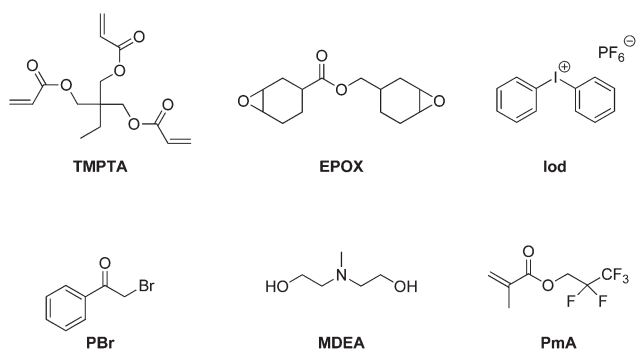
2-(2'-Benzothienyl)pyridine (btp) was prepared following the literature procedure and obtained in a similar yield.^{25a} Cyclometalated iridium dimer $\text{Ir}_2(\text{btp})_4\mu\text{-Cl}_2$ was synthesized under an inert atmosphere according to the Nonoyama route by refluxing $\text{IrCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with 2–2.5 equiv. of cyclometalating ligand in a 3 : 1 mixture of 2-ethoxyethanol and water, using a detailed procedure recently reported.^{25b}

$\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}_2\text{Ir}(\text{btp})_2$. To a solution of 2-(2'-benzothienyl)pyridine (0.65 g, 3.08 mmol) in a mixture 2-ethoxyethanol–water (75 : 25, 50 mL) was added $\text{IrCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.38 g, 1.10 mmol). The reaction was stirred at reflux for 24 h. Then, water (50 mL) was added and the product was filtered, washed, with ethanol and diethyl ether. The product was then isolated as a red powder (0.70 g, 98%).

$\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{tmd})$ also called **nIr.** To a suspension of the dimer $\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}_2\text{Ir}(\text{btp})_2$ (200 mg, 1.54 mmol) in 2-ethoxyethanol (30 mL) was added 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione (86 mg, 4.63 mmol) and sodium carbonate (165 mg, 1.56 mmol). The reaction mixture was stirred at reflux for 15 h. Then, water (50 mL) was added and the product was filtered, washed, with ethanol and diethyl ether. The product was purified by chromatography on silica gel and was isolated as a red powder (195 mg, 80%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.31 (d, $^3J = 5.4$ Hz, 2H), 7.71 (m, 4H), 7.62 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 7.10 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 6.94 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 6.85 (t, $^3J = 7.8$ Hz, 2H), 6.40 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H) 5.57 (s, 1H), 0.90 (s, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 194.6, 166.0, 149.1, 148.5, 147.2, 142.2, 137.7, 134.7, 125.9, 124.7, 123.4, 122.6, 118.2, 117.7, 89.8, 41.1, 28.0. MS (ESI) Calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 796.1769; Found 796.1775 $[\text{M}]^+$.

Other chemical compounds

The trimethylolpropane triacrylate TMPTA and (3,4-epoxycyclohexane)methyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate (EPOX or UVACURE 1500) were provided by Allnex (Scheme 4) and used as benchmark monomers for the synthesis of polymer networks through radical and cationic polymerizations, respectively.



Scheme 4

ively. *N*-Vinylcarbazole (NVK), methyl methacrylate (MMA), *N,N*-dimethylformamide (DMF), phenacyl bromide (PBr), diphenyliodonium hexafluorophosphate (Ph_2I^+ or Iod), *N*-methyldiethanolamine (MDEA) and 2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate (PmA) were obtained from Aldrich and ethyldimethylaminobenzoate (EDB) from Lamberti Spa; the compounds were obtained with the highest purity available and used without further purification. MMA and DMF were distilled over calcium hydride prior to use.

Photopolymerization procedures

In the free radical polymerization, the TMPTA based formulations were irradiated in laminate (the formulations are sandwiched between two polypropylene films). The evolution of the acrylate content is continuously followed by real time FTIR spectroscopy (FTIR NEXUS 870) at $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ as presented in.²⁴ In cationic polymerization, the epoxy based formulations were irradiated under air and the evolution of the epoxy content was followed at $\sim 790\text{ cm}^{-1}$. Halogen lamp, laser diode operating at 457 nm (MBL-III-BFIOPTILAS; $I_0 \approx 100\text{ mW cm}^{-2}$), LEDs at 462 nm ($I_0 \approx 10\text{ mW cm}^{-2}$) and 405 nm ($I_0 \approx 110\text{ mW cm}^{-2}$) were used as irradiation sources.

Photopolymerization in solution

In a typical experiment, **nIr**: 6 mg, 7.5 mmol, PBr: 0.1 g, 0.5 mmol, DMF: 5 g, 68.41 mmol and MMA: 5 g, 49.94 mmol were added in this order into a dried Schlenk tube. The solution was thoroughly deoxygenated by 4 freeze–pump–thaw cycles. The flask was filled with nitrogen gas and irradiated upon a LED bulb exposure at $\lambda_{\text{max}} = 462\text{ nm}$ under magnetic stirring. Molecular weights and conversions were determined by SEC and ^1H NMR, respectively.

ESR experiments

ESR spin-trapping (ESR-ST) experiments were carried out using a X-Band EMX-plus spectrometer (Bruker Biospin). The radicals were produced at RT upon a laser diode exposure (457 nm) and trapped by phenyl-*N*-*t*-butylnitrone (PBN) according to a procedure described in detail in.²⁶

Redox potentials

The oxidation potential (E_{ox}) was measured in acetonitrile by cyclic voltammetry with tetrabutyl-ammonium hexafluorophosphate (98%) as a supporting electrolyte (Voltalab 6 Radiometer; the working electrode was a platinum disk and the reference was a saturated calomel electrode-SCE). Ferrocene was used as a standard and the potential determined from the half peak potential. Free energy changes ΔG were calculated according to the Rehm–Weller equation where E_{ox} , E_{red} , E_{T} , and C are the oxidation potential of the studied iridium complexes, the reduction potential of Iod or phenacyl bromide, the excited triplet state energy of the studied iridium derivatives, and the electrostatic interaction energy for the initially formed ion pair, generally considered as negligible in polar solvents.²⁷

$$\Delta G = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - E_{\text{T}} + C \quad (1)$$

Fluorescence experiments

The steady state fluorescence properties of the different iridium were studied using a JASCO FP-750 spectrometer.

Laser flash photolysis

Nanosecond laser flash photolysis (LFP) experiments were carried out for the determination of the luminescence lifetimes. The experimental set-up is based on a Q-switched nanosecond Nd:YAG laser ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, 9 ns pulses; energy reduced down to 10 mJ) from Continuum (Minilite) and an analyzing system consisting of a ceramic xenon lamp, a monochromator, a fast photomultiplier and a transient digitizer (Luzchem LFP 212).²⁸

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy

¹H NMR spectra were recorded using a Bruker Advance 400 (400.17 MHz) in CDCl₃ at 298 K.

Size exclusion chromatography (SEC)

Molecular weights were determined by size exclusion chromatography (SEC) in THF. Solutions of samples with a concentration of around 5.00 mg mL⁻¹ were prepared and filtered (PTFE membrane; 0.20 μ m) before injection. The flow rate was 1.0 mL min⁻¹ (35 °C). The following Agilent 1260 Infinity series setup was used: a G1310B isocratic pump; a G1322A degasser; a G1329B auto-sampler; a G1316A thermostated column compartment equipped with set of Polymer Laboratories ResiPore columns (nominal particle size: 3 μ m; porosity: 2 μ m) composed of a guard column (50 \times 7.5 mm) and two columns (300 \times 7.5 mm); a G1314B variable wavelength detector; a G7800A multi-detector suite equipped with a MDS refractive index detector and a MDS viscosimeter detector. Universal calibration was performed using a set of EasiVial polystyrene PS-M standards. Agilent GPC/SEC software and multi-detector upgrade were used to determine molar masses values and distributions.

XPS analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded with a VG SCIENTA SES-2002 spectrometer equipped with a concentric hemispherical analyzer. The incident radiation used was generated by a monochromatic Al K α X-ray source (1486.6 eV) operating at 420 W (14 kV; 30 mA). Photo-emitted electrons were collected at a take-off angle of 90° from the surface substrate, with electron detection in the constant analyzer energy mode (FAT). Widescan spectrum signal was recorded with a pass energy of 500 eV; for the high resolution spectra (C 1s, F 1s, O 1s, Ir4f, Br3d and N 1s), the pass energy was set to 100 eV. The analysed surface area was approximately 3 mm² and the base pressure in the analysis chamber during the experiment was about 10⁻⁹ mbar. Charging effects on these isolating samples were compensated by using of a Flood Gun. The spectrometer energy scale was calibrated using the Ag 3d^{5/2}, Au 4f^{7/2} and Cu 2p^{3/2} core level peaks, set respectively at binding energies of 368.2, 84.0 and 932.6 eV. Spectra were subjected to a Shirley baseline and peak fitting was made with

mixed Gaussian-Lorentzian components with equal full-width-at-half-maximum (FWHM) using CASAXPS version 2.3.17 software. The surface composition expressed in atom% was determined using integrated peak areas of each component and took into account the transmission factor of the spectrometer, the mean free path and the Scofield sensitivity factors of each atom. All the binding energies (BE) are referenced to the aliphatic carbon C 1s -(CH_x)- at 285.0 eV and given with a precision of 0.1 eV.

Laser direct writing

Sample preparation. The first polymer layer was prepared from a drop of TMPTA solution containing 0.5 w% **nIr**, 3 w% RBr and 5 w% MDEA, deposited on a microscope cover slip. The curing was led with a halogen lamp during 120 s under laminated conditions at room temperature. After, a second monomer was deposited on top of this film and was irradiated by laser direct-write, the unreacted monomer was washed away by rinsing the surface with ethanol.

Laser direct-write micropatterning. Laser source was a Nd:Yag microlaser emitting at 532 nm (0.6 ns) equipped with an objective $\times 40$ (NA = 0.65) microscope objective. The beam was injected into an inverted microscope (Zeiss Axio Observer D1). A piezoelectrical stage for micropositioning the sample under the laser beam was controlled by a computer. The microscope is equipped with a CCD camera for visualizing the sample.

Structures characterization. Atomic force microscopy (AFM) images were recorded with a PicoPlus microscope operating in resonant mode. The probes were commercially available silicon tips with a spring constant of 13–77 N m⁻¹ and a resonance frequency of 300 kHz (BS-TAP300 Mode tapping provided by Budgetsensors).

Results and discussion

Light absorption and photochemical properties of **nIr**

The light absorption properties of the novel iridium complex **nIr** are compared to those of **Ir(ppy)₃** in Fig. 1. The **nIr** compound possesses a molar extinction coefficient $\epsilon_{\text{max}} \sim$

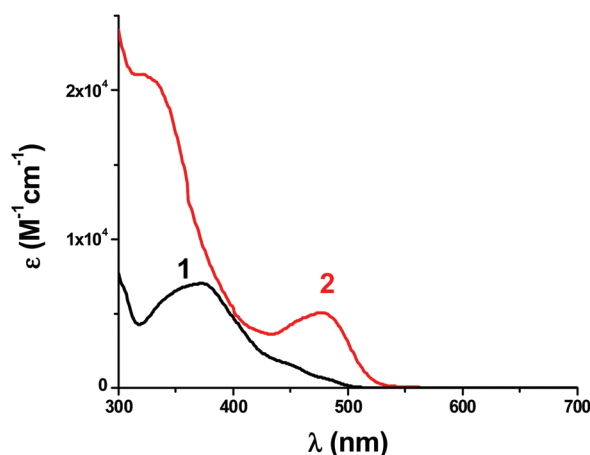


Fig. 1 UV-visible absorption spectra in acetonitrile (1) **Ir(ppy)₃** and (2) **nIr**.

Table 1 Properties of the iridium complexes in acetonitrile: maximum absorption $\lambda_{\text{max (abs)}}$ and luminescence $\lambda_{\text{max (lum)}}$ wavelengths, triplet state energy levels (E_{T}) and luminescence lifetimes (τ), oxidation potentials (E_{ox}) and free energy changes for the oxidation of the triplet states by the phenacyl bromide (ΔG_{PBr}) or the iodonium salt (ΔG_{Iod})

	$\lambda_{\text{max (abs)}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max (lum)}}$ (nm)	E_{ox} (V vs. SCE)	E_{T} ^b (eV)	τ (ns)	ΔG_{PBr} ^a (eV)	ΔG_{Iod} ^a (eV)
Ir(ppy)₃	372	519	0.77	2.5	1300	−0.95	−1.53
nIr	476	610	0.64	2.25	4400	−0.83	−1.41

^a Reduction potentials of −0.2 V and −0.78 V were used in eqn (1) for Iod and PBr, respectively (from ref 6). ^b The energy level E_{T} was determined from the crossing of the absorption and luminescence spectra.

7100 M^{−1} cm^{−1} at 372 nm but more interestingly is characterized by an enhanced visible light absorption property: $\epsilon_{\text{max}} \sim 5200$ M^{−1} cm^{−1} at 476 nm. Clearly, **nIr** exhibits a better absorption for any irradiation at $\lambda > 300$ nm, *e.g.* at 457 nm, which represents the maximum emission wavelength for the used laser diode, the ϵ of **Ir(ppy)₃** is 1300 M^{−1} cm^{−1} vs. 4600 M^{−1} cm^{−1} for **nIr**.

The luminescence (*i.e.* phosphorescence) lifetimes of the iridium complexes determined under nitrogen are 4.4 μ s for **nIr** vs. 1.3 μ s for **Ir(ppy)₃**. The oxidation potentials of **nIr** and **Ir(ppy)₃** as well as the free energy changes ΔG for the oxidation of **nIr** and **Ir(ppy)₃** by the phenacyl bromide (ΔG_{PBr}) or the iodonium salt (ΔG_{Iod}) are gathered in Table 1. The ΔG s are all highly favourable ($\Delta G \ll 0$) suggesting efficient oxidation processes of triplet state of **nIr** by both PBr and Iod.

Cationic photopolymerization ability of **nIr** based initiating system

Polymerization efficiency. The ring-opening polymerization (ROP) of EPOX was carried out under air upon exposure to different irradiation sources. Interestingly, the **nIr**/Iod system leads to an excellent polymerization profile as shown in Fig. 2 curve 1: final conversion $\sim 55\%$ at $t = 400$ s of irradiation (457 nm laser diode exposure), similar results were obtained upon the halogen lamp. Upon the laser diode at 532 nm, a slightly lower final conversion ($\sim 40\%$) is reached (Fig. 2, curve 2), resulting from a lower absorption of **nIr**. No polymerization is observed when using Iod and **nIr** alone. Obviously, **Ir(ppy)₃**

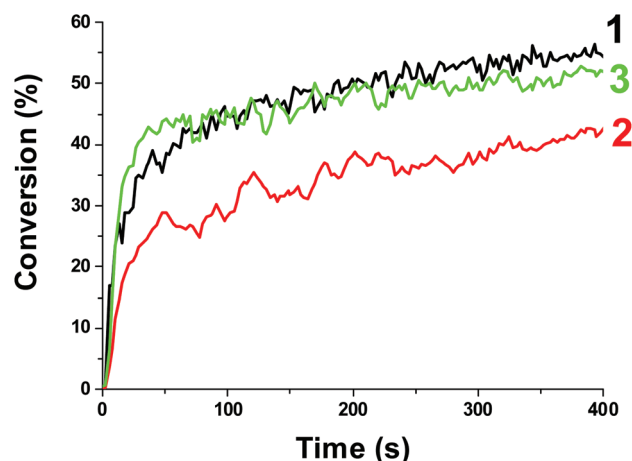


Fig. 2 Polymerization profiles of EPOX under different irradiation devices using **nIr**/Iod (1%/2% w/w): (1) laser diode 457 nm; (2) laser diode 532 nm; (3) halogen lamp; under air.

does not work at 532 nm (no absorption at this latter wavelength).

The presence of *N*-vinylcarbazole NVK significantly improves the polymerization profiles (Fig. 3) *e.g.* when using the **nIr**/Iod/NVK three-component system at 532 nm, a slightly higher final conversion is obtained (50% vs. 45% with **nIr**/Iod).

Chemical mechanisms. A strong quenching of the luminescent excited state (³**nIr**) by Iod at 610 nm is observed in Fig. 4. The interaction rate constant calculated from a Stern–Volmer treatment ($k_{\text{q}} \sim 7.4 \cdot 10^9$ M^{−1} s^{−1}) is close to the diffusion limit

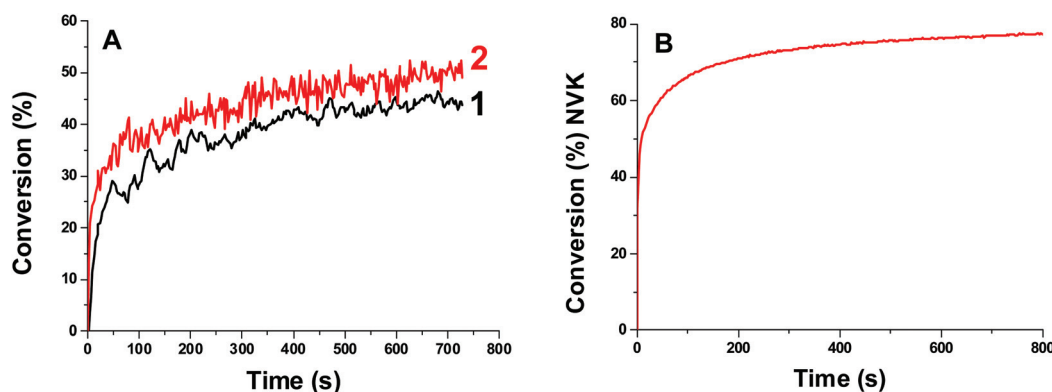


Fig. 3 (A) Polymerization profiles of EPOX using different photoinitiating systems: (1) **nIr**/Iod (1%/2% w/w); (2) **nIr**/Iod/NVK (1%/2%/3% w/w); (B) conversion of the NVK double bond for (2). Laser diode irradiation at $\lambda = 532$ nm; under air.

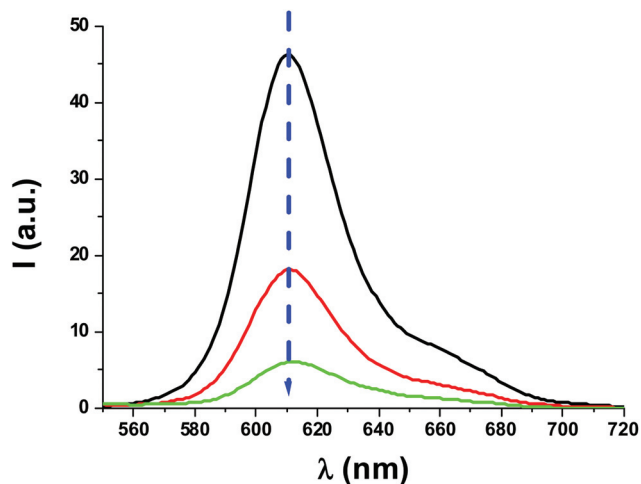


Fig. 4 Luminescence quenching of ^3nIr by Iod in acetonitrile; $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0 \text{ M}$; 0.0032 M ; 0.0086 M , respectively.

and underlines a very fast process in agreement with its associated negative ΔG (see above and Table 1).

The **nIr**/Iod interaction corresponds to an efficient electron transfer process that promotes the decomposition of the iodonium salt (r1b). Indeed, phenyl radicals Ph^\bullet are detected by ESR spin-trapping experiments (using phenyl-*N*-*t*-butylnitron PBN as a spin trap) during the irradiation of the **nIr**/Iod couple at 457 nm (Fig. 5). The hfc constants are: $a_N \sim 14.2 \text{ G}$; $a_H \sim 2.2 \text{ G}$ in agreement with the known data for this PBN adduct.^{23a} In the same conditions, **nIr** or Iod alone don't generate any free radical upon visible light.

In Fig. 6, the steady state photolysis of the **nIr**/Iod solution (under the halogen lamp) clearly shows the consumption of **nIr** in line with reaction (r1b).

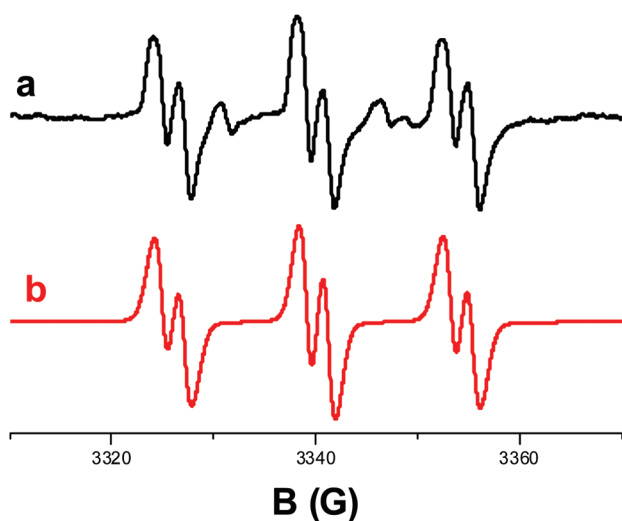


Fig. 5 ESR spectra obtained upon irradiation of **nIr**/Iod in *tert*-butylbenzene: (a) experimental and (b) simulated ESR spectra. Phenyl-*N*-*t*-butylnitron (PBN) is used as a spin trap; laser diode exposure at $\lambda = 457 \text{ nm}$.

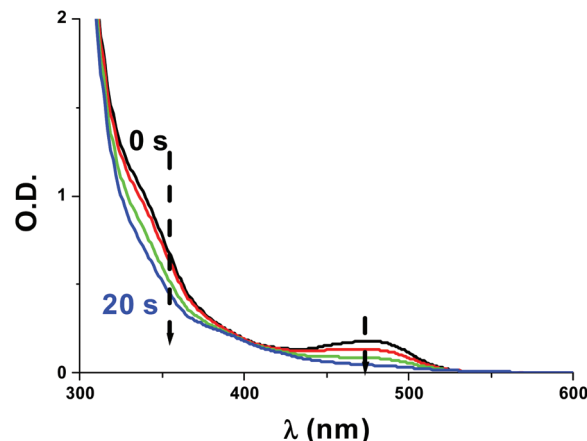


Fig. 6 Photolysis of the **nIr**/Iod couple; upon halogen lamp irradiation (from $t = 0$ to 20 s); in acetonitrile; $[\text{Ph}_2\text{I}^+] = 0.0251 \text{ M}$.

In the presence of NVK, Ph^\bullet is converted into a Ph-NVK^\bullet radical through its addition to the NVK double bond (r2a). Ph-NVK^\bullet is an electron rich radical, easily oxidizable by **nIr**^{IV} or Iod to form a Ph-NVK^+ cation ((r2b), (r2c); it has been already shown²⁹ that such a cation is a powerful structure to initiate the cationic polymerization of EPOX). Moreover, the **nIr** ground state is recovered in (r2b) in agreement with a photocatalyst behavior.



Radical polymerization ability of **nIr** based initiating system

Photopolymerization for the access to acrylate polymer networks. The free radical polymerization FRP of a trifunctional acrylate monomer (TMPTA) in laminate at 457 nm using different photoinitiating systems is represented in Fig. 7. **Ir(ppy)**₃ or **nIr** alone does not work. **Ir(ppy)**₃/PBr and **Ir(ppy)**₃/PBr/MDEA are totally inefficient (Fig. 7 curves 1 and 3). On the opposite, final conversions of $\sim 30\%$ and 47% are obtained in the presence of **nIr**/PBr and **nIr**/PBr/MDEA, respectively (Fig. 7 curves 3 and 4). The much better efficiency/reactivity of **nIr** can probably be ascribed to its much better light absorption properties at 457 nm.

nIr being *in situ* embedded in the synthesized network during the photopolymerization, the synthesized polymer exhibits luminescence properties. The luminescence lifetime of **nIr** in the synthesized polymer has been determined by laser flash photolysis. Interestingly a lifetime of $5 \mu\text{s}$ has been found in good agreement with the value in solution ($4.4 \mu\text{s}$). This shows that **nIr** is not degraded during the photopolymerization in full agreement with its photocatalyst behavior (see below Scheme 5).

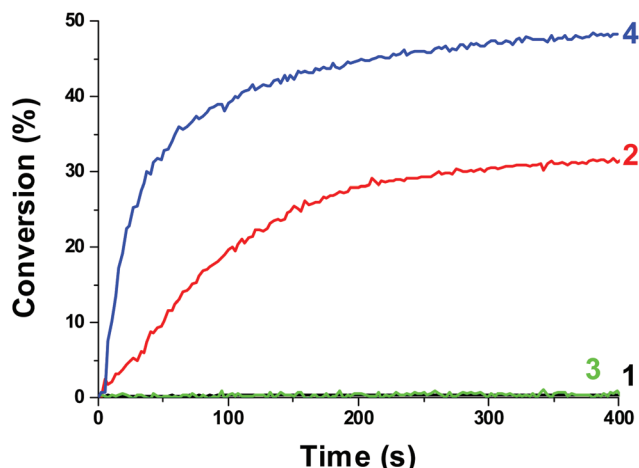


Fig. 7 Polymerization profiles of TMPTA using different photoinitiating systems: (1) Ir(ppy)₃/PBr (0.5%/3% w/w); (2) nIr/PBr (0.5%/3% w/w); (3) Ir(ppy)₃/PBr/MDEA (0.5%/3%/5% w/w); (4) nIr/PBr/MDEA (0.5%/3%/5% w/w); under the diode laser 457 nm exposure; in laminate.

Towards a photocontrolled polymerization of methacrylates?. As Ir(ppy)₃ has been recently reported as an excellent photocatalyst for photocontrolled polymerization (see in Introduction), the ability of nIr in such processes deserves to be investigated. Polymerization of methyl methacrylate (MMA) in DMF under nitrogen using the nIr/PBr photoinitiating system was carried out upon a LED bulb exposure at $\lambda_{\text{max}} = 462$ nm (Fig. 8). Samples were withdrawn regularly for SEC analysis (the sample was precipitated in methanol, filtered and dried under vacuum). The linearity of $\ln([MMA]_0/[MMA])$ as a function of time, as well as the linear relationship between molecular weights and conversion evidence the control of the polymerization at its beginning (Fig. 8A & 8B). However, the control is obviously progressively lost for longer polymerization times, with polydispersity indexes becoming broader, in particular due to a molar masses distribution becoming bimodal, which reveals a significant fraction of dead chains (Fig. 8C).

The control is improved for a lower catalyst concentration, a similar behavior was found in.^{16a} Reducing the nIr amount to 0.6 mg (0.7 μmol) improves the polydispersity (ranging

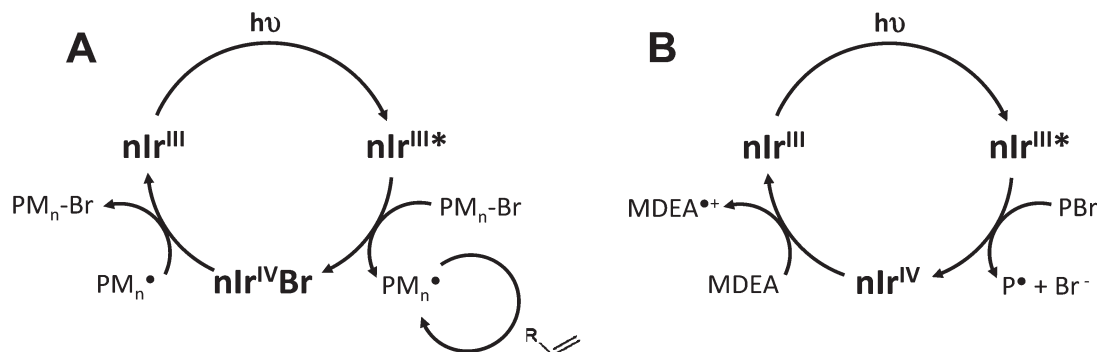
between 1.4 to 1.6 for conversion <40%) (Fig. 8D); the shoulder for low molecular weight is also not observed for these conditions. However, this control of the polymerization is still not perfect. For a better understanding of this behavior, some photolysis experiments were carried out. Interestingly, a clearly photolysis of nIr alone in DMF is found *i.e.* an important decrease of the band at 480 nm ascribed to nIr is observed after 15 h of irradiation (Fig. 9). This suggests that nIr is not perfectly stable upon light irradiation in this solvent. An exchange of ligands or other side reactions can perhaps occur. This consumption of the nIr photocatalyst in the course of the photopolymerization reaction can explain the partial lose of control with the irradiation time.

To improve the controlled process, a decrease of the catalyst content as well as a change for another initiator were investigated (ethyl α -bromophenylacetate is now used as initiator). A better reactivity of the system is noted with the presence of ethyl α -bromophenylacetate (Table 2) *i.e.* 40% of conversion after 23 h of irradiation with PBr *vs.* 49% after 8.5 h with ethyl α -bromophenylacetate. The polydispersity indexes are also improved (1.2–1.3), no shoulder corresponding to the formation of dead chains is observed (see Fig. S1 in ESI†). For this initiator, the linear relationship between molecular weights and conversion also evidences the control of the polymerization.

Chemical mechanism. In Fig. 10, ESR spin trapping experiments show that the nIr/PBr interaction leads to phenacyl radicals after irradiation at 457 nm (hfc: $a_N = 14.4$ G and $a_H = 4.0$ G in agreement with known data for a phenacyl/PBN adduct^{24d}). This occurs through reaction (r3); the ΔG for this process has been found favorable in Table 1.



The quenching rate constant of ³nIr by PBr is almost diffusion controlled ($k = 2.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; luminescence quenching experiments; $\Delta G = -0.83$ eV) whereas that of ³nIr by MDEA is $\ll 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Therefore, nIr/PBr two-component system necessarily operates through an oxidation cycle (Scheme 5A). The generated nIr^{III*} (nIr*) is quenched by PBr and the formed nIr^{IV}Br (formally written nIr^{•+}/Br⁻) is reduced by the radicals leading to a regeneration of nIr. In the same



Scheme 5 Comparison of the catalytic cycles for the two-component nIr/PBr (A) and the three-component nIr/PBr/amine (B) systems.

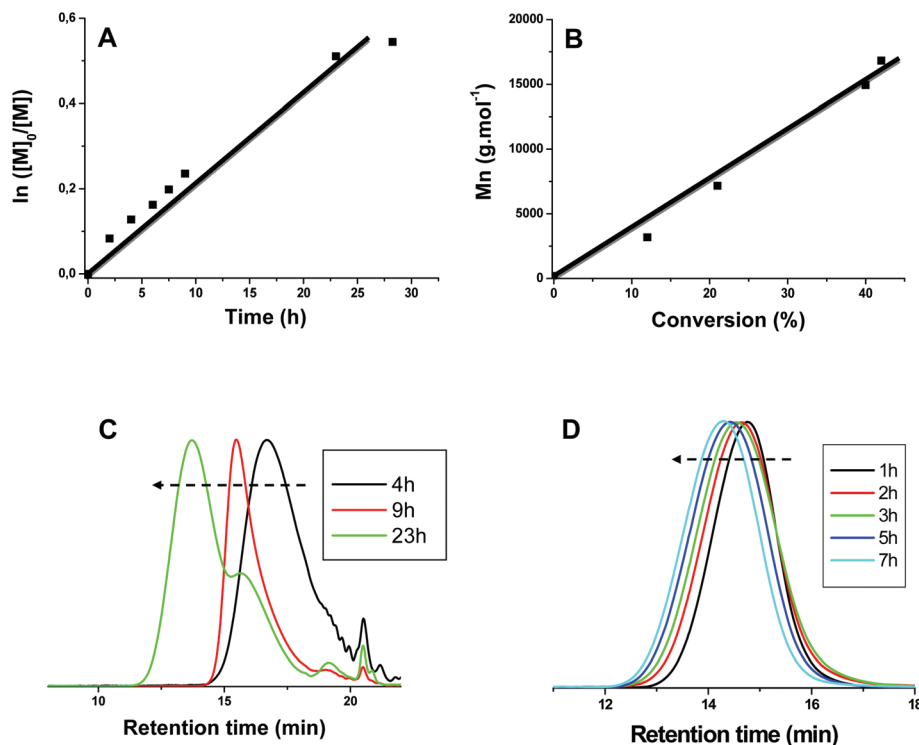


Fig. 8 Polymerization profiles of MMA in DMF using **nIr**/PBr (**nIr**: 7.5 μmol , PBr: 0.5 mmol, DMF: 68.41 mmol, MMA: 49.94 mmol) upon 462 nm LED bulb irradiation, (A) evolution of $\ln([M]_0/[M])$ as a function of time; (B) evolution of M_n with conversion; (C) SEC chromatograms (refractive index detector signals) for polymers obtained with different irradiation times; (D) SEC chromatograms (refractive index detector signals) for polymers obtained with different irradiation times for a different concentration in **nIr** (**nIr** 0.7 μmol); LED@405 nm irradiation.

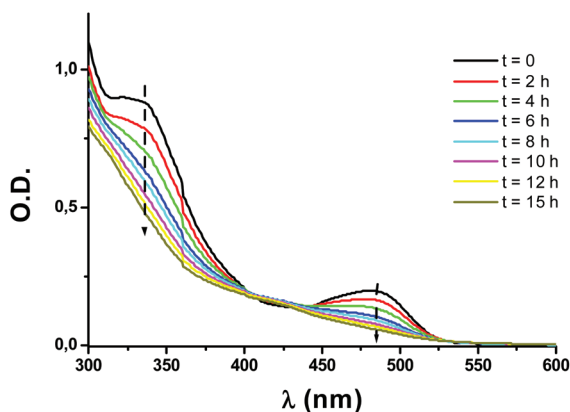


Fig. 9 Photolysis of **nIr** in DMF upon halogen lamp irradiation. Under nitrogen.

way, the particular **nIr**/PBr/MDEA three-component system used here also operates according to a similar oxidative catalytic cycle where reaction (r4) is added (see Scheme 5B for the comparison of the two-component *vs.* three-component systems): this is rather unexpected as a reduction cycle is usually considered in other iridium complex/alkyl halide/amine systems proposed in the literature [see in ref. 11]. A reduction cycle seems also appropriate in some reported iridium complex/PBr/MDEA systems.^{24d} The better efficiency of **nIr**/PBr/MDEA in the FRP of TMPTA *vs.* **nIr**/PBr likely results

Table 2 Parameters characterizing the polymers synthesized in the given conditions: (A) MMA in DMF using **nIr**/PBr (**nIr**: 7.5 μmol , PBr: 0.5 mmol, DMF: 68.41 mmol, MMA: 49.94 mmol) upon 462 nm LED bulb irradiation (see Fig. 8C for the SEC chromatograms); (B) MMA in DMF using **nIr**/PBr (**nIr**: 0.7 μmol , ethyl α -bromophenylacetate: 0.5 mmol, DMF: 68.41 mmol, MMA: 49.94 mmol) upon 462 nm LED bulb irradiation (see Fig. 2 in ESI for the SEC chromatograms)

Conditions	Irradiation time (h)	Conversion (%)	M_n (g mol ⁻¹)	M_w (g mol ⁻¹)	Ip
A	4	12	3190	5790	1.8
A	9	21	7170	11 980	1.7
A	23	40	14 940	67 890	4.5
B	3	14	17 700	23 520	1.3
B	6	26	23 590	27 550	1.2
B	8.5	49	25 140	30 560	1.2

from the additional MDEA-H[•] aminoalkyl initiating radicals produced in (r5).



As suggested in^{16a} and confirmed above, the possible living character of the FRP in both the two- and three-component system can be explained on the basis of additional reactions involving the reduction of **nIr**^{IV} by any PM_n^{\bullet} growing acrylate macroradical and the oxidation of **nIr**^{III*} by any $\text{PM}_n\text{-Br}$ polymer chains (Scheme 5). Thus, a dormant $\text{PM}_n\text{-Br}$ polymer is formed.

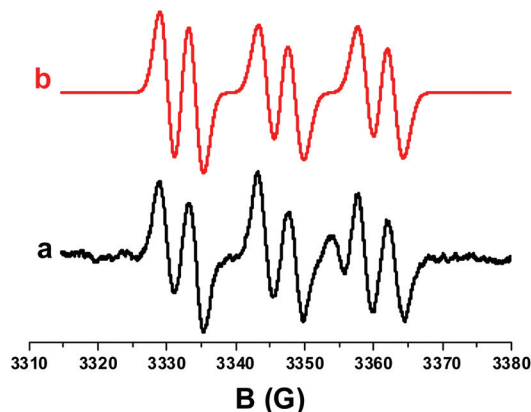


Fig. 10 ESR spectra obtained upon irradiation of **nIr**/PBr in *tert*-butylbenzene. Phenyl-*N*-*t*-butylnitron (PBN) is used as a spin trap; laser diode exposure at $\lambda = 457$ nm: (a) experimental and (b) simulated ESR spectra.

The **nIr**/PBr/MDEA three-component photoinitiating system for polymer surface modification

The dormant PM_nBr species formed in Scheme 5 should be a good candidate for a further re-initiation of the polymerization. In Fig. 11, it can be observed that for the **nIr**/PBr/MDEA system, the polymerization only occurs in presence of light *i.e.* the polymerization stops when the light is switched off and restarts when the light is switched on. Similar “on/off” polymerization profiles were obtained for **Ir**(ppy)₃/PBr in.^{16a}

These re-initiation properties can be highly worthwhile for surface modifications and synthesis of covalently bounded multilayer materials. Here, a first polyacrylate layer is synthesized using the **nIr**/PBr/MDEA photoinitiating system as before (Fig. 12) *i.e.* the TMPTA formulation is deposited on a glass slide and irradiated for 5 minutes with a halogen lamp, in laminate. A contact angle (polymer/water) of 40° is measured, showing a hydrophilic character of the surface. The surface is washed with acetone to remove the unreacted monomer. Then a fluoro-monomer (PmA) is poured on the first layer and irradiated (5 min; halogen lamp). The contact angle of this second polymerized layer is now 110° in line with the hydrophobicity of the fluorinated polymer. This result

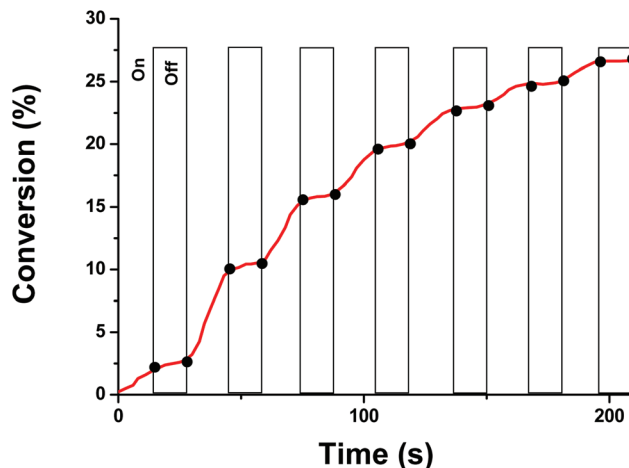


Fig. 11 Polymerization profile for TMPTA upon a laser diode@457 nm (in laminate) for the initiating system **nIr**/PBr/MDEA (0.5%/3%/5% w/w).

highlights the very good re-initiation ability of the **nIr**/PM_nBr system present in the first layer.

The re-initiation of the second layer is also fully supported by an XPS analysis. This latter technique gives information about the outermost surface of the sample in a 6–9 nm range. On the wide scan of the top of the second layer, only carbon, fluorine, oxygen, and weak traces of nitrogen and bromine are detected. The elementary atomic percentages of each species are gathered in Table 3. Fig. 13 highlights the presence of fluorine in the F 1s and C 1s high resolution XPS spectra. The low concentration of iridium used to initiate the radical photopolymerization is detected by XPS in the first layer (Fig. 14). Bromine and nitrogen (coming from PBr and MDEA, respectively) are also detected.

Using the chemical mechanisms observed for **nIr**, this approach for surface modifications has been also extended to other iridium based complexes (Scheme 1 in ESI†). These latter compounds were also characterized by excellent visible light absorption properties (Fig. 2 in ESI†). As observed for **nIr**, these Iridium complexes can also be used for surface modifications (Fig. 3 in ESI†).

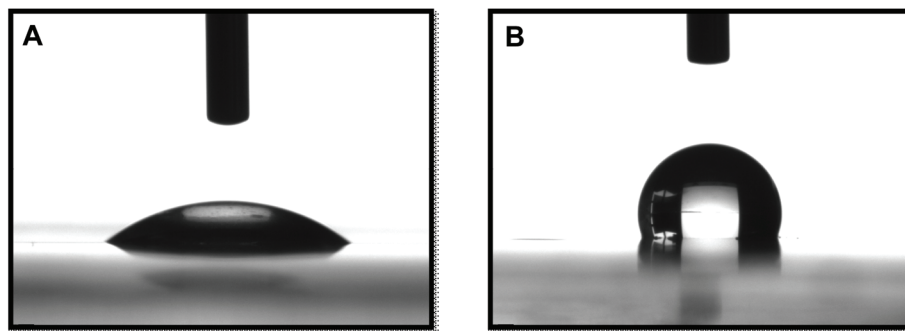
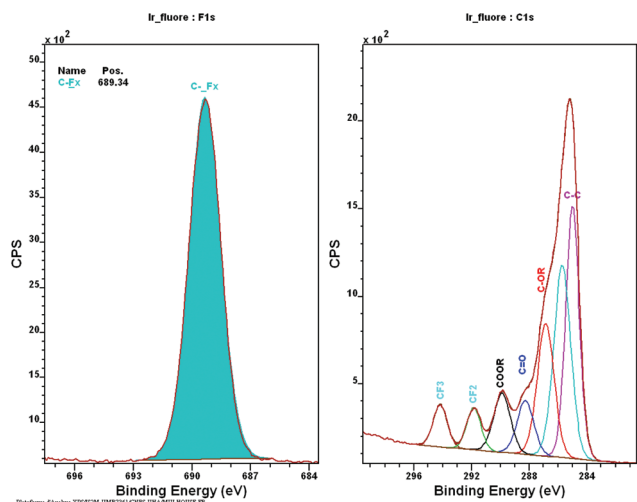


Fig. 12 Contact angles of (A) the polymerized TMPTA first layer using **nIr**/PBr/MDEA (0.5%/3%/5% w/w) and (B) the polymerized fluoromonomer (PmA) second layer after re-initiation. Halogen lamp irradiation.

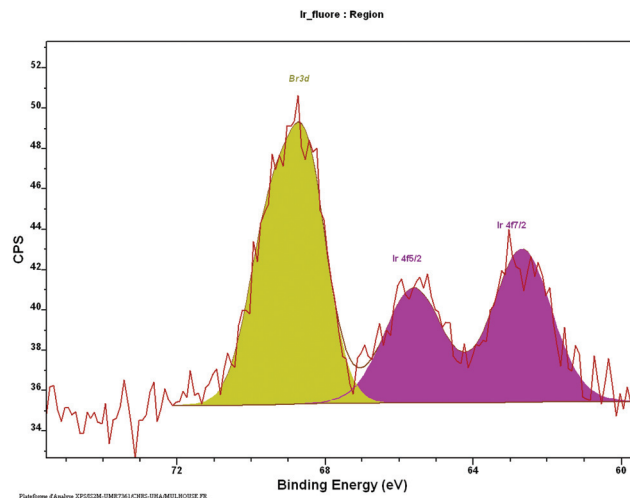
Table 3 Quantification of the compounds present on the top of the second polymer layer

Br 3d %	C 1s %	F 1s %	N 1s %	O 1s %
0.08	62.67	20.67	0.85	15.71

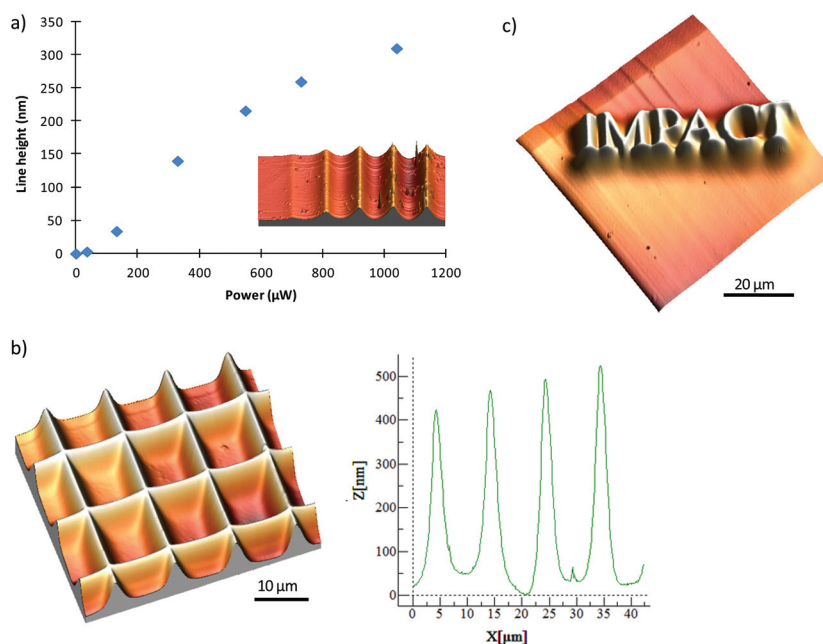
**Fig. 13** F 1s (left) and C 1s (right) high resolution XPS spectra after re-initiation and formation of the fluorinated polymer.

The photoredox catalysis with nIr/PBr/MDEA system for laser direct writing

Extending the absorption spectrum of the photoinitiator system towards visible wavelengths opens the possibility to use

**Fig. 14** High resolution XPS spectrum of the iridium-bromine region for the first layer.

visible laser for direct write. Such technique is very interesting for generating arbitrary microstructures. Recourse to visible light sources significantly simplifies the implementation from optics point of view. This possibility was demonstrated using a green Nd:Yag microlaser emitting at 532 nm. The main results are plotted in Fig. 15. A first set of experiments (Fig. 15a) was used to determine and optimize the photonic conditions for generating micropatterns with controlled height. The laser power was varied for a constant irradiation time (5 ms) and height was measured by AFM. A threshold power of 20 μ W was observed. Under such value, the concentration of radicals

**Fig. 15** Laser direct-write using a Nd:Yag microlaser (532 nm, 0.6 ns) with $\times 40$ microscope objective. (a) Control of line height with laser power for 5 ms irradiation (3D image in inset). AFM images of complex microstructures: (b) grid created with 800 μ W, 5 ms (3D image and cross-section) and (c) logo created with 130 μ W, 10 ms.

formed is too low to efficiently start the free radical polymerization, due to oxygen inhibition. Then, when the power is increased, an increase of the line height was observed. Interestingly, a simple parameter like laser power can be used to tune the patterns heights. Remarkably, the pattern height could be tuned from nm to microscale with very good accuracy.

The main advantage of laser direct write on mask lithography techniques is to open the possibility to generate arbitrary structures thanks to the control of the laser displacement over the sample surface. To exemplify this point and stress out the potential of the technique, regular grids (Fig. 15b) and a logo (Fig. 15c) were generated by repolymerization on the polymer surface. In both cases, it was observed that the height of the structure is maintained constant for the whole structure, demonstrating that the control of the spatial extend of the polymerization reaction is efficient using this molecular system. One major difference of our approach is to guarantee a covalent linking of the micropatterns to the primary polymer surface. Moreover, any acrylate formulation can be used for repolymerization.

Conclusion

This paper shows that radical and cationic polymerization reactions can be initiated under 457 to 532 nm lights by a photoinitiating system PIS containing a newly designed iridium complex (**nIr**). A photocatalytic behavior of these PISs are noted. A striking result is the working out of the **nIr**/PBr/MDEA system through an unexpected oxidative cycle: this might be the first known example of such a cycle in a Ir complex/PBr/amine combination. This **nIr** sample can also be useful in controlled photopolymerization at 462 nm *i.e.* an increase of the molecular weight *vs.* conversion is found. Re-initiation experiments under light allow easy surface modifications by grafting a polymerizable top layer. Laser direct writing experiments can also be easily carried out. To our opinion, there is still a place to design other high-performance iridium complexes in term of light absorption and reactivity.

Acknowledgements

The authors thank the *Agence Nationale de la Recherche* for the grant IMPACT. The authors thank Dr Didier Le Nouen (ENSCMu) for the help in NMR experiments.

References

- (a) D. A. Nicewicz and D. W. C. MacMillan, *Science*, 2008, **322**, 77–80; (b) D. A. Nagib, M. E. Scott and D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10875–10877; (c) H.-W. Shih, M. N. Vander Wal, R. L. Grange and D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13600–13603.
- (a) J. M. R. Narayanam and C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 102–113; (b) C. Dai, J. M. R. Narayanam and C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 140–145; (c) J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska and C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 4160–4163.
- (a) M. A. Ischay, Z. Lu and T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8572–8574; (b) J. Du and T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14604–14605; (c) T. P. Yoon, M. A. Ischay and J. Du, *Nature Chem.*, 2010, **2**, 527–532.
- (a) M. H. Larraufie, R. Pellet, L. Fensterbank, J. P. Goddard, E. Lacôte, M. Malacria and C. Ollivier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 4463–4466; (b) T. Courant and G. Masson, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 423–427; (c) A. Baralle, L. Fensterbank, J. P. Goddard and C. Ollivier, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 10809–10813.
- (a) M. Neumann, S. Fuldner, B. König and K. Zeitler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 951–954; (b) K. Zeitler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9785–9789.
- J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- (a) K. D. Belfied and J. V. Crivello, *Photoinitiated Polymerization*, Washington DC, ACS Symposium series 847, 2003; (b) *Photochemistry and UV Curing*, ed. J. P. Fouassier, Research Signpost, Trivandrum India, 2006; (c) *Handbook of Vinyl Polymers*, ed. M. K. Mishra, Y. Yagci, CRC Press, Boca Raton, 2009; (d) K. A. Dietliker, *Compilation of Photoinitiators commercially available for UV today*, Sita Technology Ltd, Edinburgh, London, 2002; (e) J. V. Crivello, *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, John Wiley & Sons, Chichester, 2nd edn, 1998; (f) A. F. Cunningham Jr. and V. Desobry, in *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, ed. J. P. Fouassier and J. F. Rabek, Elsevier Science Publishers LTD, London, 1993, vol. 2, pp. 323–374; (g) E. P. Kunding, L. H. Xu, M. Kondratenko, A. F. Cunningham Jr. and M. Kuntz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **161**, 2934–2943.
- J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, A. C. Chany, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2010, **43**, 10191–10195.
- M. A. Tehfe, J. Lalevée, F. Morlet-Savary, N. Blanchard, B. Graff and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1746–1752.
- G. Zhang, I. Y. Song, K. H. Ahn, T. Park and W. Choi, *Macromolecules*, 2011, **44**, 7594–7599.
- J. Lalevée, S. Telitel, P. Xiao, M. Lepeltier, F. Dumur, F. Morlet-Savary, D. Gigmes and J. P. Fouassier, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, **10**, 863–876.
- (a) K. Matyjaszewski, in ACS symposium series, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society, 2002; (b) K. Matyjaszewski, in ACS symposium series, *Controlled Radical Polymerization*, American Chemical Society, 1998.
- D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard and K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1219–1223.

- 14 M. A. Tasdelen, M. Ciftci and Y. Yagci, *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, **213**, 1391–1396.
- 15 T. Zhang, T. Chen, I. Amin and R. Jordan, *Polym. Chem.*, 2014, DOI: 10.1039/C4PY00346B.
- 16 (a) B. P. Fors and C. J. Hawker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 8850–8853; (b) N. J. Treat, B. P. Fors, J. W. Kramer, M. Christianson, C.-Y. Chiu, J. Read de Alaniz and C. J. Hawker, *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 580–584.
- 17 (a) J. Xu, K. Jung, A. Atme, S. Shanmugam and C. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5508–5519; (b) J. Xu, A. Atme, A. F. Marques Martins, K. Jung and C. Boyer, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 3321–3325.
- 18 J. Mosnáček and M. Ilčíková, *Macromolecules*, 2012, **45**, 5859–5865.
- 19 (a) X. Zhang, C. Zhao, Y. Ma, H. Chen and W. Yang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 2624–2631; (b) W. Ma, H. Chen, Y. Ma, C. Zhao and W. Yang, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 1012–1021.
- 20 A. Ohtsuki, A. Goto and H. Kaji, *Macromolecules*, 2013, **46**, 96–102.
- 21 S. Yamago and Y. Nakamura, *Polymer*, 2013, **54**, 981–994.
- 22 Y. Guillaneuf, D. Bertin, D. Gigmes, D.-L. Versace, J. Lalevée and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2010, **43**, 2204–2212.
- 23 (a) J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2010, **43**, 10191–10195; (b) J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 917–920; (c) J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary, D. Gigmes and J. P. Fouassier, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 1986–1991.
- 24 (a) J. Lalevée, N. Blanchard, M. A. Tehfe, M. Peter, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Polym. Bull.*, 2012, **68**, 341–347; (b) J. Lalevée, M. Peter, F. Dumur, D. Gigmes, N. Blanchard, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 15027–15031; (c) J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, F. Dumur, D. Gigmes, N. Blanchard and J. P. Fouassier, *Chimia*, 2012, **66**, 439–441; (d) J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Dumur, D. Gigmes, N. Blanchard, F. Morlet-Savary and J. P. Fouassier, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 286–290.
- 25 (a) H. Amarne, C. Baik, S. K. Murphy and S. Wang, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 4750–4761; (b) M. Nonoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**, 767; H. Woo, S. Cho, Y. Han, W.-S. Chae, D.-R. Ahn, Y. You and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4771–4787.
- 26 (a) P. Tordo, Spin-trapping: recent developments and applications, In: *Electron Spin Resonance*, ed. N. M. Atherton, M. J. Davies and B. C. Gilbert, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998, vol. 16; (b) J. Lalevée, F. Dumur, C. R. Mayer, D. Gigmes, G. Nasr, M. A. Tehfe, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff and J. P. Fouassier, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4134–4141.
- 27 D. Rehm and A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 1970, **8**, 259–271.
- 28 J. Lalevée, S. Telitel, M.-A. Tehfe, J.-P. Fouassier, D. P. Curran and E. Lacôte, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 5958–5961.
- 29 (a) Y. Hua and J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, **38**, 3697–3709; (b) J. Lalevée, M.-A. Tehfe, A. Zein-Fakih, B. Ball, S. Telitel, F. Morlet-Savary, B. Graff and J.-P. Fouassier, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 802–806.

CHAPITRE V : UTILISATION DE COMPLEXES DE FER POUR L'ATRP2 SOUS LUMIÈRE VISIBLE

1- INTRODUCTION

Ces dernières années, la polymérisation radicalaire contrôlée/vivante (CRP) a bénéficié d'une grande attention [6,43,44]. L'utilisation de la lumière en CRP a été développée récemment [23a,23e,24-27,45-47], cette nouvelle chimie bénéficie de différents avantages par rapport aux processus thermiques, tel qu'un contrôle spatial et temporel de la réaction et une polymérisation qui se fait à température ambiante. Pour contrôler la polymérisation sous activation lumineuse, les photoiniferters [3] et la photopolymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP2) (voir **Chapitres précédents**) ont été proposés [36,37]. L'essor de l'utilisation des photocatalyseurs en CRP [24,25b,26,27,42,46] est flagrant ces dernières années, des molécules organiques ont aussi été développées en tant que photocatalyseurs [47-50].

L'emploi de complexes organométalliques a été introduit récemment. Plusieurs familles de métaux de transition tels que le cuivre [24,25b,42], l'iridium [23e,25,26] ou le ruthénium [27] ont été développées comme photocatalyseur pour les polymérisations radicalaires contrôlées (CRP) induites par la lumière. **Dans la recherche de nouveaux catalyseurs ayant de meilleures propriétés, une attention particulière peut être portée sur les complexes de fer.** En effet, contrairement aux autres complexes métalliques tels que l'iridium ou le ruthénium, qui sont assez onéreux et parfois toxiques, les complexes de fer ont la particularité d'être moins cher et d'avoir une faible toxicité. Cette particularité permettrait une application dans les biomatériaux. Le fer a déjà été employé en polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) [51], par addition radicalaire avec transfert d'atomes (ATRA) [52], par activateur généré par transfert d'électron (AGET) [53], par activateur régénéré par transfert d'électron (ARGET) [54] et par amorceur pour la régénération continue de l'activateur (ICAR) [55] en utilisant une activation thermique. **Mais il n'a jamais été utilisé comme photocatalyseur pour des CRP induites par la lumière visible.**

Dans ce dernier chapitre, de nouveaux complexes de fer sont donc proposés comme photocatalyseurs sous lumière proche visible (LED@405 nm) pour la polymérisation radicalaire conventionnelle (FRP) et la polymérisation contrôlée/vivante. Pour étudier plus

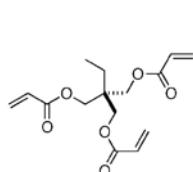
en détails les complexes de fer, une comparaison sera menée avec le proligand (**Schéma III-25**). Le photocatalyseur sera combiné avec un halogénure d'alkyle et une amine en CRP et pour la synthèse d'un copolymère. Ce système amorceur trois composants sera ensuite utilisé de manière originale pour faire de la structuration et de la modification de surface.

Le mécanisme réactionnel sera déterminé grâce aux différentes techniques de caractérisation, telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE), la photolyse laser éclair (LFP), les techniques de photolyse stationnaire et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

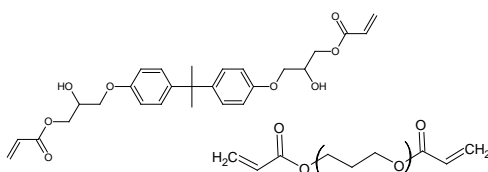
2- LES PROPRIÉTÉS PHOTOCIMIQUES

Les composés étudiés sont regroupés dans le **Schéma III-25**. Les complexes de fer ont été synthétisés par le Dr. Frédéric Dumur de l'ICR de Marseille. Le méthacrylate de méthyle (MMA), l'acrylate de *n*-butyle (BA), le 2-bromoacétophénone (PBr), la triméthylamine (TEA), le *o*-xylène, le bromure de fer (FeBr_2), le 4,4'-dinonyl-2,2'-dipyridyl (dNbipy) et le 2-bromopropionitrile (BPN) sont obtenus auprès d'Aldrich. L'éthyle de α -bromophénylacétate (EBr) est obtenu auprès de Alfa Aesar.

Monomères:



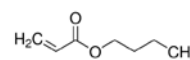
TMPTA



E 605

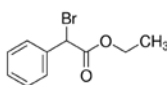


MMA

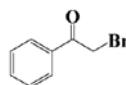


BA

Halogénures d'alkyle:

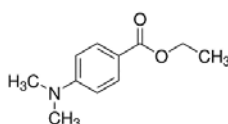


EBr

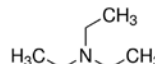


PBr

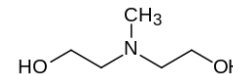
Amines:



EDB



TEA



MDEA

Catalyseurs:

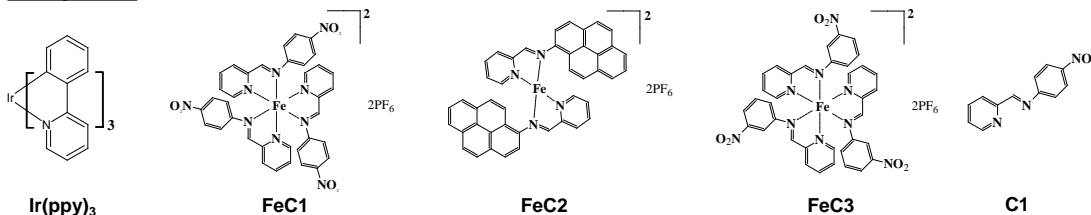


Schéma III-25 : Structures des composés étudiés.

Les propriétés photochimiques des complexes métalliques sont regroupées dans le **Tableau III-2**. Les coefficients d'extinction molaires à 405 nm des complexes de fer et d'iridium sont également reportés dans cette table. Cette longueur d'onde correspond au maximum d'émission de la LED utilisée en photopolymérisation. De manière intéressante, tous les catalyseurs absorbent dans le proche visible à l'exception de **FeC3** ; $\epsilon_{405 \text{ nm}}$ de $\text{Ir(ppy)}_3 \sim 5\,800$; **FeC1** $\sim 2\,900$, **FeC2** $\sim 31\,500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ vs. **FeC3** $\sim 950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (**Figure III-23**). La valeur élevée du coefficient d'extinction molaire pour **FeC2** est due à la présence du groupement pyrène. Les complexes **FeC1** et **FeC3** ont des structures moléculaires proches, la différence réside uniquement dans la position du groupement nitro (para ou méta). L'emplacement du groupement nitro influence grandement leurs propriétés d'absorption : $\epsilon_{405\text{nm}} = 2\,900$ vs. $950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour **FeC1** et **FeC3** respectivement.

Tableau III-2: Propriétés photochimiques des différents complexes dans l'acétonitrile: les maxima d'absorption $\lambda_{\text{max (abs)}}$ et de luminescence $\lambda_{\text{max (lum)}}$, l'énergie de l'état excité (E^*), le potentiel d'oxydation (E_{ox}), l'énergie libre d'oxydation de l'état excité par un halogénure d'alkyle (PBr (2-bromoacétophénone) : ΔG_{PBr}^a et EBr (éthyle de α -bromophénylacétate) : ΔG_{EBr}^b), la durée de vie de luminescence (τ) et le coefficient d'extinction molaire (ϵ) à 405 nm.

	λ_{max} (abs) (nm)	λ_{max} (lum) (nm)	E_{ox} (V vs. SCE)	E^{*c} (eV)	ΔG_{PBr}^a (eV)	ΔG_{EBr}^b (eV)	τ (ns)	$\epsilon_{405\text{nm}}$ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Ir(ppy)_3	372	519	0,77	2,5 ^d	-0,95	---	1 300	5 800
<i>FeC1</i>	301	425	0,92	3,27 ^c	-1,57	-1,05	4,2	2 900
<i>FeC2</i>	380	425	0,84	3,0 ^c	-1,38	---	6,5	31 500
<i>FeC3</i>	270	430	0,82	3,56 ^c	-1,96	---	---	950

^a potentiel de réduction de PBr : -0,78V [1].

^b potentiel de réduction de EBr : -1,3V [57].

^c l'énergie de l'état excité E^* est déterminée par l'intersection du spectre d'absorption et de luminescence.

Les complexes de fer sont aussi caractérisés par de bonnes propriétés de luminescence (le maximum du spectre d'émission est donnée dans le **Tableau III-2**) : **FeC1** et **FeC2** possèdent une durée de vie de luminescence bien plus courte que l'Ir(ppy)₃ (1 300 ns) [56]; avec 4,2 et 6,5 ns respectivement (**Figure III-24**).

Les propriétés d'absorption et de luminescence de **FeC1** et de son proligand (**C1**) sont regroupées dans la **Figure III-23**. L'absorption du proligand est largement modifiée par l'absence du fer : $\epsilon_{405\text{ nm}}$ de **C1** \sim 350 vs. **FeC1** \sim 2 900 M⁻¹cm⁻¹ (**Figure III-23A**), tout comme la luminescence (**Figure III-23B**).

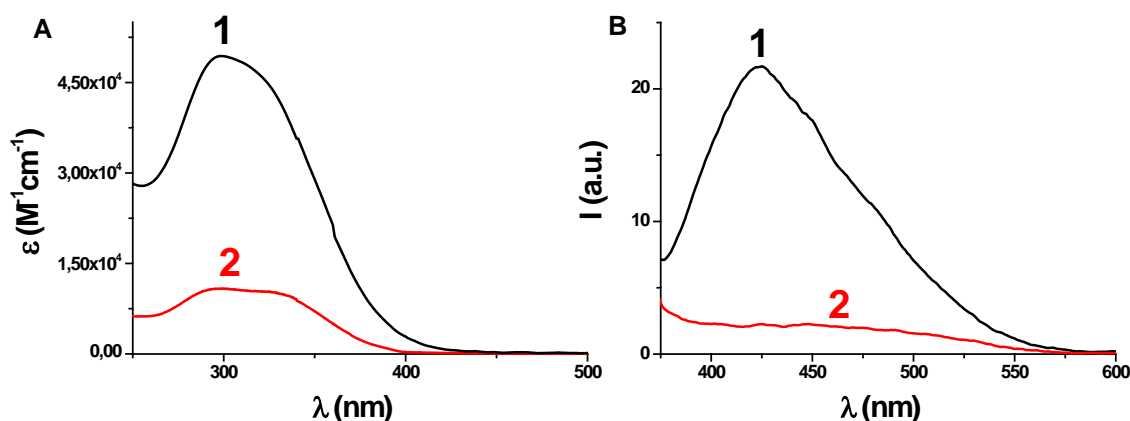


Figure III-23: A) Spectres d'absorption UV-visible; B) spectres de luminescence des composés: 1) **FeC1**; 2) **C1** dans l'acétonitrile.

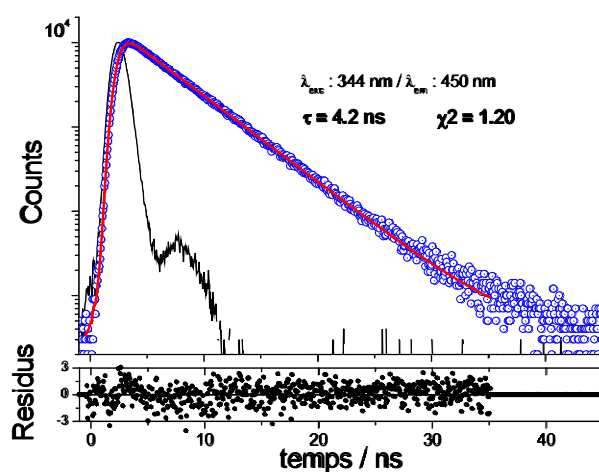


Figure III-24: Luminescence observée à 450 nm pour l'excitation de **FeC1** à 344 nm dans l'acetonitrile; sous N₂.

3- MÉCANISMES RÉACTIONNELS

Les potentiels d'oxydation des complexes de fer ont été déterminés par voltammétrie cyclique (**Tableau III-2**). Ces valeurs permettent d'évaluer l'interaction entre les catalyseurs à l'état excité et l'halogénure d'alkyle, en calculant l'énergie libre de la réaction (ΔG) à partir de l'équation de Rehm-Weller [56]. Les énergies libres pour l'interaction $^*\text{FeC}/2$ -bromoacétophénone (ΔG_{PBr}) et pour l'interaction $^*\text{FeC}/\text{éthyle}$ de α -bromophénylacétate (ΔG_{EBr}) sont regroupées dans le **Tableau III-2**. Ces ΔG sont très favorables ($\Delta G \ll 0$; **Tableau III-2**). De manière intéressante, l'interaction $^*\text{FeC}/\text{halogénure d'alkyle}$ est plus favorable que celle de $^3\text{Ir}(\text{ppy})_3/\text{halogénure d'alkyle}$, comme le démontre l'énergie libre de la réaction (*e.g.* -0.95 pour $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ et -1.57 pour **FeC1**: voir **Tableau III-2**). Ainsi, il apparaît que les complexes de fer sont plus adaptés pour la réduction de l'halogénure d'alkyle (7) que le complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ pourtant déjà très utilisé.

Une constante d'interaction de $6,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a été évaluée dans ce travail pour l'interaction $^*\text{FeC1}/\text{EBr}$ au travers de la désactivation de la luminescence du complexe de fer. Cette constante d'interaction est très élevée et proche de la limite de diffusion, ceci est en accord avec la valeur favorable de l'énergie libre de la réaction précédemment trouvée (7).

La photolyse de **FeC1** en présence d'un halogénure d'alkyle (PBr) et d'une amine (éthyl-diméthylaminobenzoate: EDB) est représentée dans la **Figure III-25**. Sous irradiation à 405 nm, on peut noter que l'absorbance de la solution diminue pour $\lambda < 325 \text{ nm}$ et augmente pour $\lambda > 325 \text{ nm}$. On note également la présence d'un point isobestique à 325 nm, ce qui suggère une réaction quantitative ainsi que l'absence de réactions secondaires sous lumière visible pour le système **FeC1**/PBr/amine.

La **Figure III-26** illustre le spectre RPE spin-trapping de **FeC1**/PBr/EDB en solution dans le *tert*-butylbenzène en présence de α -phényl-*N-tert*-butylnitrone (PBN). Après irradiation avec la LED@405 nm, des valeurs de couplage hyperfins (*hfc*) de: $a_{\text{N}} = 14.3 \text{ G}$; $a_{\text{H}} = 2.4 \text{ G}$ et $a_{\text{N}} = 14.7 \text{ G}$; $a_{\text{H}} = 4.6 \text{ G}$ [23e] sont observées pour les radicaux adduits. Ces valeurs sont respectivement associées à la formation de radicaux aminoalkyles et phénacyles (réactions 7 et 9). L'électrochimie, la photolyse et la RPE spin-trapping permettent d'établir les réactions 7 et 9, où RBr représente PBr ou EBr.

En présence du monomère, le radical R^\bullet obtenu suite à la réduction de l'halogénure d'alkyle peut amorcer la polymérisation radicalaire (8). Le $(FeC)^{\bullet+}$ peut être réduit en présence d'amine (réaction 9 avec la formation de $EDB^{\bullet}_{(-H)}$ observé en RPE spin-trapping) et également en présence de RM_n^\bullet (10). L'ajout d'amine permet de régénérer plus rapidement le photocatalyseur (FeC) par la présence simultanée des réactions 9 et 10.

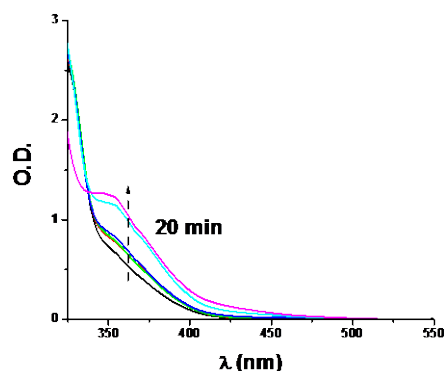
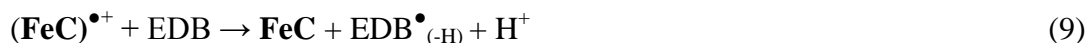


Figure III-25: Photolyse du système $FeC1/PBr/EDB$ sous irradiation (LED@405 nm), dans le dichlorométhane; $[PBr] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[EDB] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

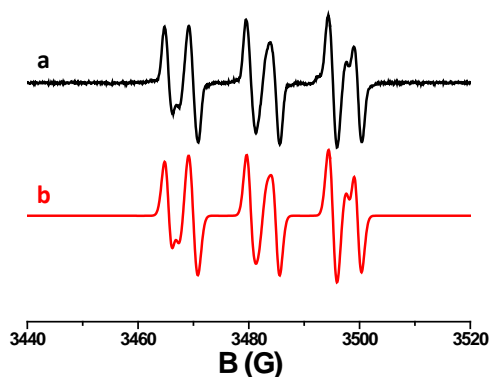


Figure III-26 : Spectre RPE spin-trapping du système $FeC1/PBr/EDB$ dans le mélange *tert*-butylbenzène/acétonitrile: a) expérimental et b) simulé. Irradiation LED@405 nm, le α -phényl-N-*tert*-butylnitrone (PBN) est utilisé comme agent de capture.

Ce système trois composants va maintenant être utilisé pour réaliser la polymérisation du TMPTA sous lumière visible. Le système **FeC1**/PBr/EDB est capable de régénérer le catalyseur par un cycle catalytique.

4- LE FER POUR LA POLYMÉRISATION RADICALAIRE CONVENTIONNELLE SOUS LUMIÈRE VISIBLE

Dans la **Figure III-27**, on compare **FeC1** à un catalyseur de référence l'Ir(ppy)₃ pour la polymérisation radicalaire du TMPTA. Les systèmes amorceurs sont irradiés avec la LED@405 nm en laminé. Après 200 secondes d'irradiation lumineuse, il y a une bonne efficacité de la polymérisation radicalaire avec **FeC1** (avec 40% de conversion ; courbe 2). À l'inverse, seulement 15% de conversion sont relevés pour un système utilisant le complexe d'iridium (courbe 1). Par ailleurs, un temps d'inhibition de 15 secondes est noté pour l'Ir(ppy)₃ en début de polymérisation. Cette inhibition est causée par : i) la présence d'une faible quantité d'oxygène dans le milieu et/ou ii) la faible réactivité des radicaux formés.

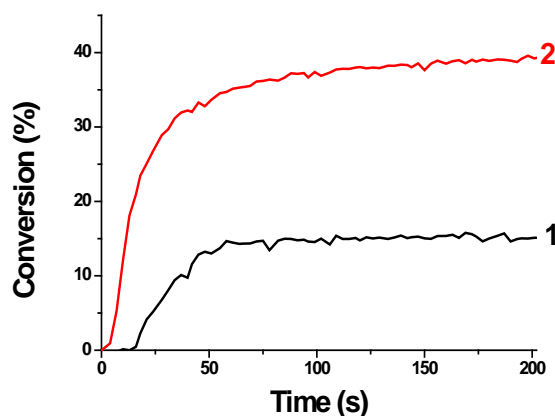


Figure III-27: Cinétiques de photopolymérisation en utilisant différents systèmes photoamorceurs dans le TMPTA: **1)** Ir(ppy)₃/PBr/EDB (0,5%/3%/3% w/w); **2)** **FeC1**/PBr/EDB (0,5%/3%/3% w/w) ; Irradiation LED@405 nm, en laminé.

Le système amorceur à trois composants est efficace pour amorcer la polymérisation radicalaire sous lumière visible. Cette propriété va maintenant être utilisée pour tenter de développer la photopolymérisation contrôlée en utilisant des complexes de fer.

5- VERS LA PHOTOPOLYMÉRISATION CONTRÔLÉE SOUS LUMIÈRE VISIBLE ?

La photopolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) dans le toluène est représentée sur la **Figure III-28** en utilisant le système amorceur FeC/EBr/EDB irradié avec une LED@ 405 nm. Après dégazage à l'azote et irradiation, les échantillons ont été précipités dans le méthanol puis filtrés et séchés sous air avant d'être analysés en chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'utilisation des complexes de fer conduit à une bonne linéarité de la conversion avec le temps d'irradiation et à un bon réamorçage (**Figures III-28A et E**). Sans irradiation, la polymérisation du MMA est stoppée et sous exposition lumineuse elle peut redémarrer, comme le démontre les courbes dites « on-off ».

Dans un premier temps, la photopolymérisation du MMA est réalisée en utilisant le **FeC1** comme photocatalyseur. Lorsque le ratio $[MMA]_0:[EBr]_0:[FeC1]_0:[Amine]_0 = 200:1:0,02:1$ (entrée 1; **Tableau III-3**) est utilisé, la croissance des chaînes polymères avec le temps d'irradiation est clairement visible (**Figure III-28B**).

En augmentant la quantité de **FeC1**, (10,7 μmol ou 29,94 μmol) (entrées 3 et 4) la masse molaire augmente avec la conversion et un indice de dispersité D (défini par le rapport M_w/M_n) plus bas est relevé (**Figures III-28C et D**). La linéarité du $\ln([MMA]_0/[MMA])$ avec le temps d'irradiation et la linéarité de la M_n avec la conversion démontrent ainsi un caractère contrôlé. Avec de longs temps d'irradiation la M_n stagne, le contrôle se perd progressivement. Ceci peut être causé par des réactions secondaires et la formation de chaînes mortes.

Lorsque le proligand (C1) est utilisé comme photocatalyseur pour réaliser la photopolymérisation du MMA, il n'y a aucune évolution de la masse en poids (M_w) avec le temps d'irradiation. La M_n ne varie pas non plus avec la conversion, ce qui montre que la présence de l'atome de fer dans le complexe (**FeC1**) est primordial pour obtenir un caractère vivant/contrôlé sous irradiation.

Sans le catalyseur **FeC1**, des chaînes macromoléculaires caractérisées par un grand M_w sont obtenues ($207,0 \cdot 10^3 \text{ g. mol}^{-1}$: entrée 6) et aucune linéarité de la M_n avec la conversion est notée. Tout ceci montre un manque de contrôle. Des résultats similaires sont observés en absence d'amine (entrée 5) ; montrant que le système amorceur trois composants **FeC1**/amorceur/amine est important pour donner un caractère contrôlé/vivant à la réaction de photopolymérisation.

Pour l'entrée 7, le rapport M_w/M_n est de 1,6 après 3 heures d'irradiation, ce qui suggère qu'une augmentation des [EBr] et [amine] conduit à une amélioration du contrôle. La nature de l'amine influence la réactivité du système amorceur. En effet, après 6 heures d'irradiation avec l'EDB, une conversion de 36% est relevée. À l'inverse, avec la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) ou la triéthylamine (TEA) une meilleure réactivité est observée (respectivement 49% après 3 heures et 51% après 3,75 heures : **Tableau III-3** ; entrées 8 et 9). L'inconvénient avec ces deux amines est qu'elles perturbent la réactivité du système, car les M_n stagnent même pour des temps et des conversions faibles.

Dans un deuxième temps, un autre complexe de fer est considéré (**FeC2**) comme photocatalyseur en présence de EBr/EDB. Dans la **Figure III-28F** est représentée la linéarité du $\ln([MMA]_0/[MMA])$ en fonction du temps d'irradiation. Dans ces conditions, l'indice de dispersité est faible et la distribution des masses est large (entrées 10 et 11) avec des valeurs allant de 1,4 à 1,9.

Finalement en utilisant **FeC3** comme photocatalyseur, une réactivité semblable à **FeC1** est observée, mais des plus hautes masses sont obtenues pour **FeC3** (entrées 12 et 2 : 95,77 vs. $129,4 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). La position du groupement nitro (**FeC1** vs. **FeC3**) influence les propriétés d'absorption, ceci pourrait expliquer leur différence de réactivité.

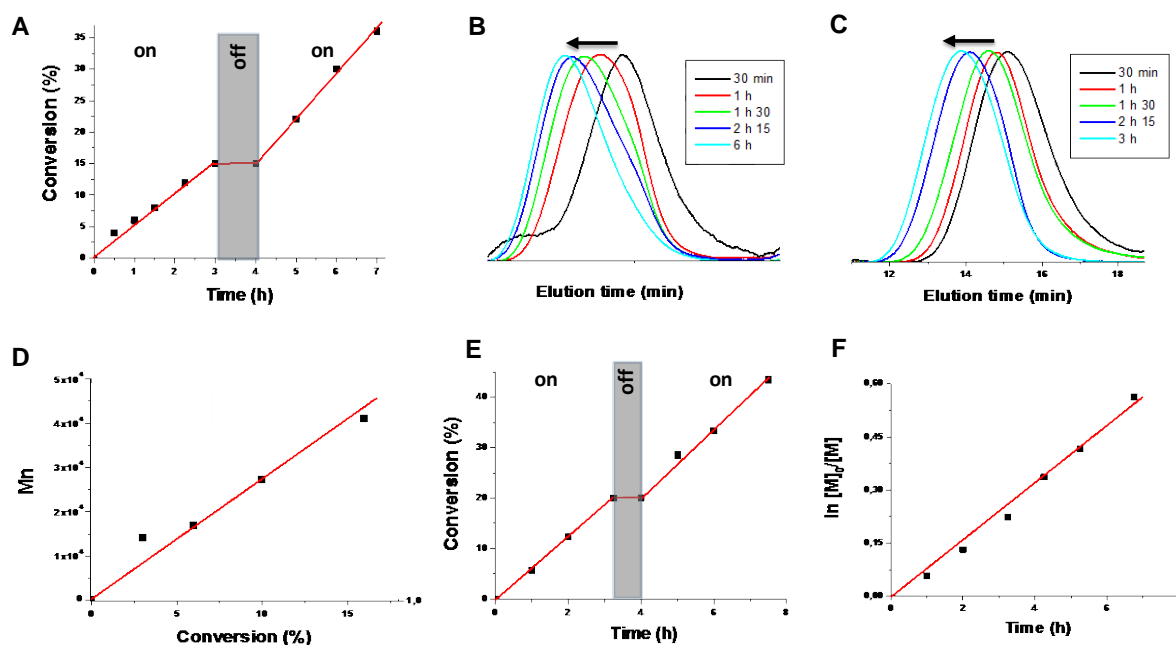


Figure III-28: Photopolymérisation du MMA dans le toluène en utilisant: **FeC1**/EBr/EDB (**FeC1**: 4,99 μmol , EBr: 0,249 mmol, EDB: 0,249 mmol, toluène: 27,13 mmol, MMA: 49,94

mmol) Irradiation avec la LED@405 nm: **A)** Évolution de la conversion avec le temps d'irradiation. Chromatogrammes pour les polymères obtenus à différents temps d'irradiation et pour différentes concentrations en **[FeC1]** ; irradiation LED@405 nm : **B)** **[FeC1]**: 4,99 μmol ; **C)** **[FeC1]**: 10,7 μmol ; **D)** Évolution de la M_n avec la conversion pour **[FeC1]**: 29,94 μmol . Polymérisation du MMA dans le toluène en utilisant: **FeC2**/EBr/EDB à 405 nm avec les mêmes quantités que A); **E)** Évolution de la conversion avec le temps ; **F)** Évolution du $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps d'irradiation.

Tableau III-3: Résultats de la photopolymérisation du MMA en utilisant **FeC1**^a comme photocatalyseur.

	$[MMA]_0 : [EBr]_0 : [cat]_0 : [Amine]_0$	Amine	Temps (h)	Conv. (%) ^b	$M_n (10^3) \text{ g.mL}^{-1}$	$M_w (10^3) \text{ g.mol}^{-1}$	\bar{D}
1	200:1:0,02:1	EDB	0,5	4	18,20	41,70	2,2
2	200:1:0,02:1	EDB	1,5	8	56,45	129,4	2,2
3	200:1:0,04:1	EDB	3	15	48,25	107,5	2,2
4	200:1:0,12:1	EDB	3	16	41,01	75,70	1,8
5	200:1:0,02:0	---	1,5	7	91,54	183,0	2,0
6	200:1:0:1	EDB	1,25	9	104,1	207,0	1,9
7	200:2:0,12:2	EDB	3	14	34,40	55,14	1,6
8	200:1:0,02:1	MDEA	3	49	34,87	76,03	2,1
9	200:1:0,02:1	TEA	3,75	51	33,26	84,05	2,5
10	200:1:0,02:1	EDB	3,25	20	18,63	29,29	1,5
11	200:1:0,02:1	EDB	6,75	43,5	15,44	29,63	1,9
12	200:1:0.02:1	EDB	1,5	10	50.00	95,77	1,9

Résultats de la photopolymérisation du MMA dans le toluène en utilisant le système amorceur FeC/EBr/EDB (MMA: 49,94 mmol et toluène: 27,13 mmol). Échantillons irradiés avec la LED @405 nm; ^a **FeC1** est utilisé comme catalyseur pour les entrées de 1-9, **FeC2** pour 10-11 et **FeC3** pour la 12 ; ^b La conversion a été déterminée par RMN ¹H.

L'ensemble des travaux présentés ici révèlent que la structure la plus adaptée pour faire de la photopolymérisation contrôlée/vivante sous lumière visible est **FeC1**. Dans ce qui suit, ce complexe va être utilisé pour la synthèse d'un copolymère à blocs.

Formation d'un copolymère *poly(MMA)-b-poly(BA)* :

Sur la **Figure III-29**, le *poly(MMA)* est obtenu à partir du système photoamorceur **FeC1**/EBr/EDB (ligne noire). Ce polymère est utilisé comme macroamorceur pour amorcer la polymérisation d'un autre monomère acrylique : l'acrylate de *n*-butyle (BA) (ligne rouge). Après irradiation sous lumière visible (LED@405 nm), un copolymère à blocs composé de *poly(MMA)-b-poly(BA)* est formé. Le décalage très net du pic rouge met en évidence l'accroissement de la masse molaire après réamorçage. La structure du copolymère synthétisé est aussi représentée dans la **Figure III-29**.

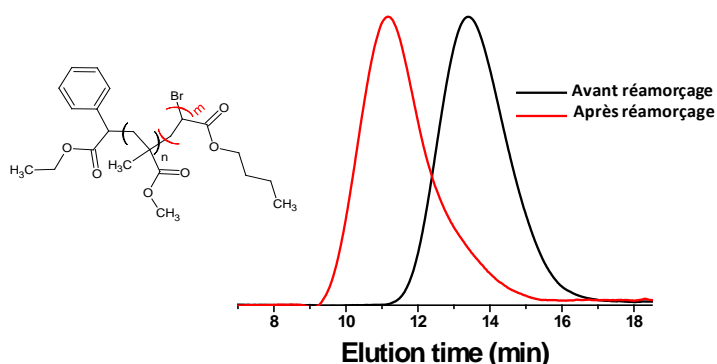


Figure III-29: Extension de chaîne suite à la polymérisation du *poly(MMA)* avant réamorçage (ligne noire); et du *poly(MMA)* après réamorçage avec l'acrylate de *n*-butyle (BA) (ligne rouge).
Inséré: la structure du copolymère *poly(MMA)-b-poly(BA)*.

6- DES COMPLEXES DE FER POUR ACCÉDER À DE LA STRUCTURATION ET DE LA MODIFICATION DE SURFACE

a) Modification des propriétés de surface

Sur la **Figure III-30** est représentée la photopolymérisation « on-off » du système amorceur composé de **FeC1**/PBr/EDB dans un monomère polyfonctionnel (TMPTA). Sous irradiation lumineuse la polymérisation commence, il y a une augmentation de la conversion avec le temps d'irradiation. En stoppant l'irradiation, la polymérisation s'arrête. Cette dernière reprend en présence de lumière. Les marches d'activation/désactivation des chaînes de polymère sont bien visibles en début de polymérisation, mais pour des temps d'irradiation supérieurs à 180

secondes elles sont moins nettes. Ce processus est dû à une rigidification du milieu en cours de polymérisation. Un réseau polymère se forme, lié à la fonctionnalité du TMPTA.

Cette propriété de réamorçage peut être utilisée pour faire de la modification de surface (**Figure III-31**) : pour synthétiser des matériaux ayant des couches liées entre elles de façon covalente. Un exemple est exposé sur la **Figure III-31A**, une première couche est formée avec le système **FeCl/PBr/EDB** par la réticulation du TMPTA lors d'une irradiation en laminé. Un angle de surface (eau/polymère) de 60° est relevé, ce qui montre que la surface est hydrophile. Cette surface a été préalablement rincée à l'acétone pour enlever les traces de TMPTA n'ayant pas réagi. Un second monomère (l'acrylate de 2,2,3,3,3,-pentafluoropropyle: PpA) possédant des groupements fluorés est placé à la surface de cette première couche. Par une seconde irradiation en laminé, une autre couche est formée (**Figure III-31B**). Celle-ci est liée de façon covalente à la première. Après rinçage de la surface à l'acétone, un angle de 115° est relevé ; la surface est devenue hydrophobe. Ce résultat met en évidence le bon réamorçage du système amorceur trois composants (**FeCl/PBr/EDB**).

Les surfaces de la **Figure III-31** ont aussi été analysées en spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Cette technique donne des informations sur les atomes présents dans l'extrême surface d'un échantillon (de 6 à 9 nm de profondeur). À la surface de la première couche les atomes de fer et de brome sont détectés (**Figure III-32**). Pour la deuxième couche réamorcée au PpA, du carbone, du fluor et de l'oxygène sont détectés avec respectivement des pourcentages atomiques de 50,94% ; 34,85% et 13,59% (**Figure III-33** et **Tableau III-4**).

Un tel réamorçage ne peut être obtenu par un système photoamorceur classique démontrant l'intérêt de l'approche proposée.

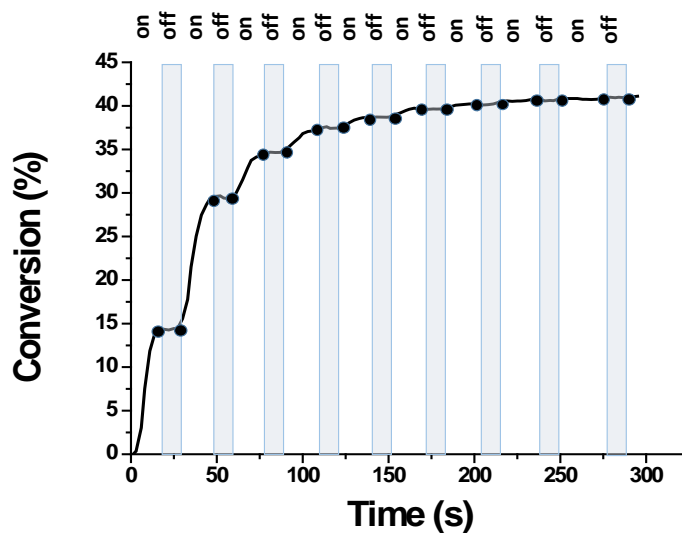


Figure III-30: Cinétique de photopolymérisation « on-off » du TMPTA utilisant **FeC1/PBr/EDB** (0,5%/3%/3% w/w), irradiation LED@405 nm, en laminé.

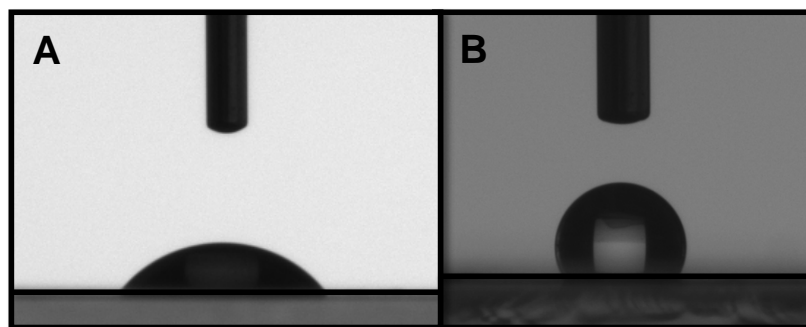


Figure III-31: Angles de contact (eau/polymère) de: **A)** la première couche de polymère formée à partir de **FeC1/PBr/EDB** (0,5%/3%/3% w/w) dans le TMPTA; **B)** la deuxième couche réamorçée avec le monomère fluoré (PpA); irradiation: LED@405 nm.

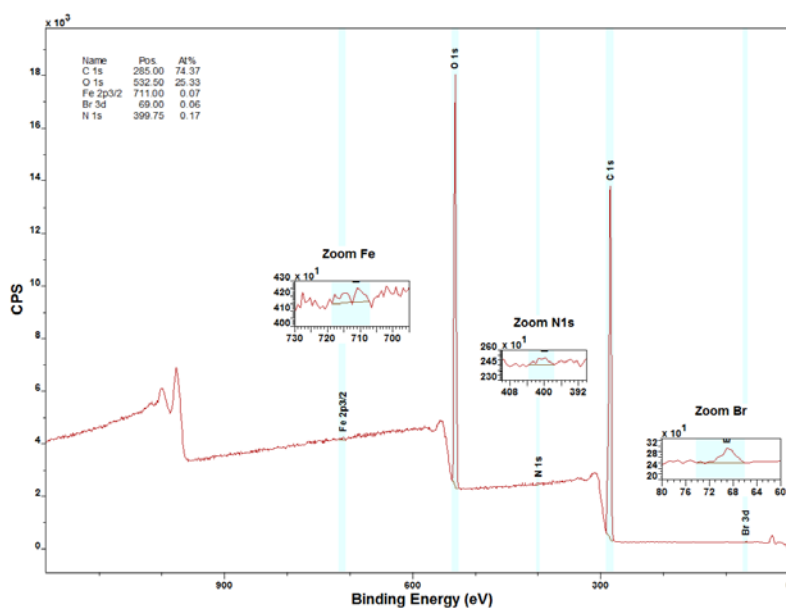


Figure III-32: Spectre XPS de la première couche de polymère formée à partir de **FeC1/PBr/EDB** (0,5%/3%/3% w/w) dans le TMPTA.

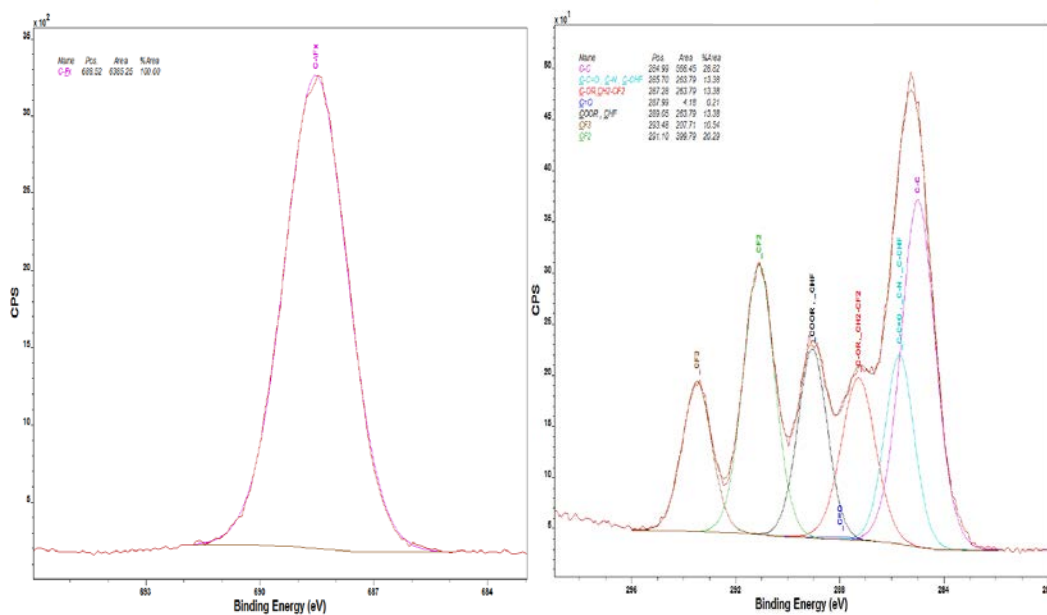


Figure III-33: Spectres XPS de la surface polymère obtenue après réamorçage par le PpA ; première couche obtenue avec le système photoamorceur composé de **FeC1/PBr/EDB** (0,5%/3%/3% w/w); F1s (gauche) et C1s (droite).

Tableau III-4: Quantification des atomes présents à la surface de la deuxième couche de polymère.

Composés	C 1s	F 1s	O 1s
Atome %	50,94	34,85	13,59

b) Structuration de surface

Pour mettre en évidence la possibilité de structuration de la surface au travers d'un réamorçage spatialement contrôlé, un masque a été employé (**Figure III-34**). Un premier polymère est formé par irradiation de **FeC1**/PBr/EDB (0,5%/3%/3% w/w) dans le TMPTA. À la surface de ce polymère est déposée une formulation composée du système **FeC1** (0,5% w/w) dans l'ebecryl 605. La formulation est irradiée à travers un masque (ouverture rectangulaire : 0,6 mm-4 mm), celui-ci permet d'avoir un contrôle spatial de la réaction avec un réamorçage dans les zones irradiées. En effet, nous pouvons remarquer que la polymérisation reprend uniquement dans les zones exposées à la lumière (**Figure III-34**).

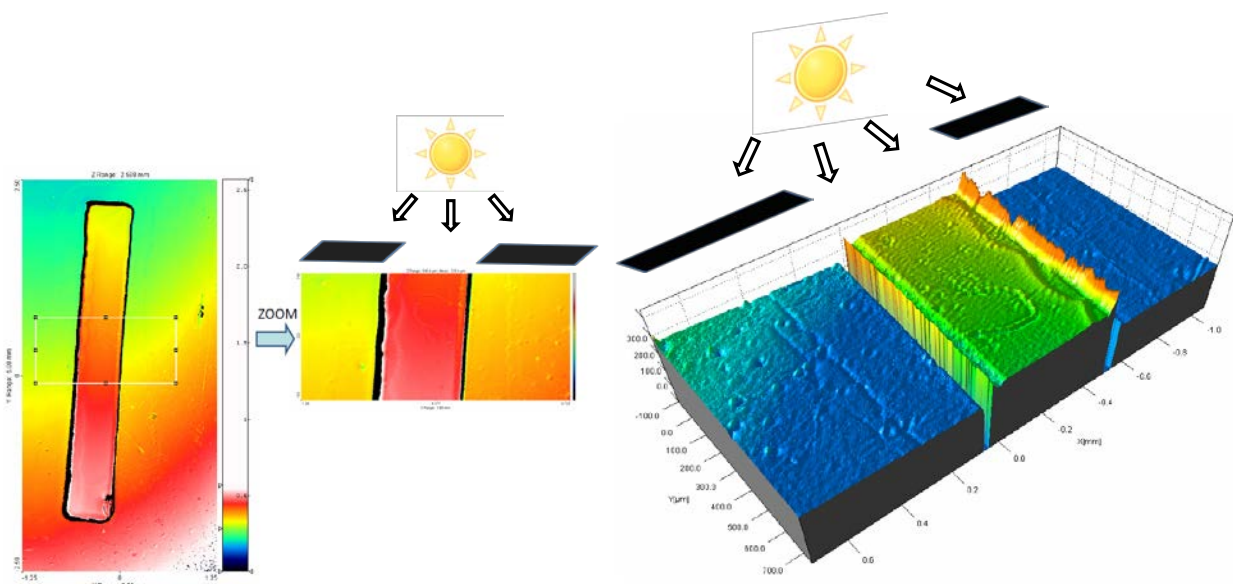


Figure III-34: Image obtenue par profilométrie de la première et de la deuxième couche. La première couche est préparée à partir de **FeC1**/PBr/EDB (0,5%/3%/3% w/w) dans le TMPTA; irradiation LED@405 nm. Le réamorçage de la seconde couche est réalisé à travers un masque en utilisant: **FeC1** (0,5% w/w) dans l'ebecryl 605 sous irradiation avec une lampe Hg-Xe ($\lambda > 340$ nm).

7- L'UTILISATION DE COMPLEXES DE FER EN CRP : COMPARAISON DES PROCESSUS THERMIQUES ET PHOTOCIMIQUES

L'utilisation de complexes de fer en mode ATRP thermique a déjà été décrite dans la littérature [4]. Par exemple, FeBr_2 a été utilisé comme catalyseur avec le 4,4'-dinonyl-2,2'-

dipyridyl (dNbipy) et le 2-bromopropionitrile (BPN) ; respectivement le ligand et l'amorceur [6]. À 80°C, un contrôle de la polymérisation est observé (*e.g.* $\bar{D} \sim 1.1$ entrée 1; **Tableau III-5**). Dans ce travail, le même système amorceur a été employé mais en utilisant cette fois-ci une activation photochimique (LED@405 nm) donc à température ambiante. Une très faible réactivité est observée même pour des temps longs d'irradiation (entrée 3 - **Tableau III-5**; 6% de conversion après 3,5 heures d'irradiation). Ce résultat montre que la réaction ne peut être photoactivée. Sur ce complexe, il n'y a pas d'évolution linéaire de la M_n vs. conversion.

En revanche, le système amorceur développé dans ce chapitre ($[MMA]_0:[EBr]_0:[FeC1]_0:[EDB]_0$), est efficace sous activation lumineuse (entrée 4). En utilisant une activation thermique à 80°C, il n'y a aucune polymérisation (entrée 2).

Ces résultats montrent clairement que chaque complexe de fer est spécifique à un mode d'activation. **FeC1** est actif sous irradiation lumineuse mais pas en thermique tandis que $FeBr_2/dNbipy$ est actif en mode thermique mais pas en photochimique.

Tableau III-5: Comparaison de la polymérisation du MMA en utilisant deux systèmes amorceurs dans différentes conditions : thermique vs. photochimique.

Activation	Système amorceur	Ratio	Solvant	Temps (h)	Conv. (%) ^a	M_n (10^3)	M_w (10^3)	\bar{D}
1 ^b Δ	$[MMA]_0 :$ $[BPN]_0 : [FeBr_2]_0 :$ $[dNbipy]_0$	200:1 :1:1	o-xylène	4,5	77,4	14,8	33,7	1,1
2 ^b Δ	$[MMA]_0 :$ $[EBr]_0 : [FeC1]_0 :$ $[EDB]_0$	200:1 :1:1	o-xylène	3,5	---	---	---	---
3 ^c $h\nu$	$[MMA]_0 :$ $[BPN]_0 : [FeBr_2]_0 :$ $[dNbipy]_0$	200:1 :0.02: 0.02	toluène	3,5	6	140	320	2,1
4 ^c $h\nu$	$[MMA]_0 :$ $[EBr]_0 : [FeC1]_0 :$ $[EDB]_0$	200:1 :0.02: 1	toluène	4	22	69,4	176	2,5

Polymérisation du MMA en utilisant différents solvants. ^a La conversion est déterminée par RMN 1H ; ^b Polymérisation thermique à 80°C avec MMA: 23,37 mmol et o-xylène: 20,7 mmol; ^c Irradiation avec la LED@405 nm en utilisant: MMA: 49,94 mmol et toluène 27,13 mmol.

8- CONCLUSION

La polymérisation radicalaire induite par la lumière visible ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$) peut être réalisée à partir d'un système amorceur composé d'un complexe de fer, d'un halogénure d'alkyle et d'une amine. Comparé à l'Ir(ppy)₃, **FeC1** a une meilleure aptitude pour amorcer la photopolymérisation radicalaire conventionnelle du TMPTA à 405 nm. Dans ce chapitre, un mécanisme photocatalytique a été présenté.

De plus, les complexes de fer peuvent également être utilisés pour amorcer une polymérisation avec un caractère contrôlé/vivant, *i.e.* une bonne linéarité du $\ln([M]_0/[M])$ avec le temps d'irradiation est observée. Le réamorçage du système trois composants permet facilement de : i) synthétiser un copolymère à blocs, ii) modifier les propriétés de surface et iii) faire de la structuration de surface.

Enfin, une étude comparative des processus thermiques et photochimiques ont mis en évidence que les complexes de fer avaient des modes d'activation bien spécifiques à eux.

Une optimisation du contrôle reste cependant encore nécessaire car les \bar{D} obtenus restent larges. Le développement de nouveaux complexes de fer reste un enjeu important pour la suite.

Références:

- [1] Fouassier J.P., Lalevée J., "Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency", Wiley-VCH., Weinheim, **2012**.
- [2] Müller A.E.H., Matyjaszewski K., "Controlled and living polymerization". Weinheim: Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32492-7, **2009**.
- [3] Kuriyama A., Otsu T., Polym. J., *16*, 511, **1984**.
- [4] Matyjaszewski K., Xia J., Chem. Rev., *101*, 2921, **2001**.
- [5] Grishin I. D., D'yachihin, D.I., Piskunov A.V., Dolgushin F.M. ; Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Davankov V. A. , Chizhevsky I.T., Grishin D. F., Inorg. Chem., *50*, 7574, **2011**.
- [6] Pintauer T., Matyjaszewski K., Chem. Soc. Rev., *37*, 1087, **2008**; d) Matyjaszewski K., Xia J., Chem. Rev., *101*, 2921, **2001**.
- [7] a) Chiefari J., Mayadunne R.T., Moad C. L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M. A., Thang S. H., Macromolecules, *36*, 2273, **2003**; b) Harrisson S., Liu X., Ollagnier J.N., Coutelier O., Marty J.D., Destarac M., Polymers, *6*,1437, **2014**.
- [8] Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H., Macromolecules, *36*, 2256, **2003**.
- [9] Barner-Kowollik C., Vana P., Quinn J.F., Davis T.P., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., *40*, 1058, **2002**.
- [10] Thèse Chevallier C. « Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes : applicabilité et développements nouveaux », Université de Bordeaux, **2003**.
- [11] Audran G., Bremond P., Marque S. R. A., Chem. Commun., *50*, 7921, **2014**.
- [12] a) Moad G., Rizzardo E., Solomon D.H., Macromolecules, *15*, 909, **1982**; b) Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K., Polym. Mat. Sci. Eng., *68*, 6, **1993**; c) Sogah D.Y., Puts R.D., Trimble A., Sherman O., Polym. Prepr., *38*, 731, **1997**; d) Hun Han C., Drache M., Baethge H., Schmidt-Naake G., Macromol. Chem. Phys., *200*, 1779, **1999**; e) Georges M.K., Listigovers N.A., Odell P.G., Hamer G.K., Quinlan M.H., Veregin R.P.N., Polym. Prepr., *38*, 454, **1997**; f) Devonport W., Michalak L., Malmstrom E., Mate M., Kurdi B., Hawker C.J., Barclay G.C., Sinta R., Macromolecules, *30*, 1929, **1997**; g) Malmstrom E.E., Miller R.D., Hawker C.J., Tetrahedron, *53*, 15225, **1997**; h) Keoshkerian B., Georges M., Quinlan M., Veregin R., Goodbrand B., Macromolecules, *31*, 7559, **1998**; i) Keoshkerian B., Szkurhan A.R., Georges M.K., Macromolecules, *34*, 6531, **2001**.

- [13] a) Benoit D., Grimaldi S., Finet J.P., Tordo P., Fontanille M., Gnanou Y., in “Controlled/Living Radical Polymerization”, ACS Symp.Series 685, (Eds. K. Matyjaszewski) 225, **1998**; b) Grimaldi S., Finet J.P., Le Moigne F., Zeghdaoui A., Tordo P., Benoit D., Fontanille M., Gnanou Y., *Macromolecules*, **33**, 1141, **2000**; c) Le Mercier C., Acerbis S., Bertin D., Chauvin F., Gigmes D., Guerret O., Lansalot M., Marque S., Le Moigne F., Fischer H., Tordo P., *Macromol. Symp.*, **182**, 225, **2002**.
- [14] Harth E., Van Horn B., Hawker C.J., *Chem. Commun.*, **9**, 823, **2001**.
- [15] Harth E., Bosman A., Benoit D., Helms B., Fréchet J.M.J., Hawker C.J., *Macromol. Symp.*, **174**, 85, **2001**.
- [16] Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3904, **1999**.
- [17] a) Benoit D., Harth E., Fox P., Waymouth R.M., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C.J., *Macromolecules*, **33**, 363, **2000**; b) Matyjaszewski K., in “Controlled/Living Radical Polymerization”, ACS Symp.Series 768, Matyjaszewski K. Eds., 123, **2000**.
- [18] a) Audran G., Brémond P., Marque S. R. A., Obame G., *J. Org. Chem.*, **78**, 7754, **2013**; b) Harrisson S., Couvreur P., Nicolas J., *Macromolecules*, **44**, 9230, **2011**.
- [19] a). Sciannamea V, Jerome R., Detrembleur C., *Chem. Rev.*, **108**, 1104, **2008**; b) Detrembleur C., Jérôme C., De Winter J., Gerbaux P., Clément J.L, Guillaneuf Y., Gigmes D., *Polym. Chem.*, **5**, 335, **2014** ; c) Detrembleur C., Clément J.L., Sciannaméa V., Jérôme C., Catala J.M., Gigmes D., Autissier L., Botek E., Zarycz N., Champagne B., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 1786, **2013**; d) Sciannamea V., Catala J.-M., Jerome R., Detrembleur C., *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 147, **2007**; e) Sciannamea V., Catala J.M., Jerome R., Jerome C., Detrembleur C., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 1085, **2009**.
- [20] Fischer H., *Chem. Rev.*, **101**, 3581, **2001**.
- [21] Tasdelen M. A., Ciftci M., Uygun M., Yagci Y., “Possibilities for Photoinduced Controlled Radical Polymerizations, in *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*”, Washington D.C., Eds: Matyjaszewski K., Sumerlin B.S., Tsarevsky N.V., ACS Symposium series, **59**, **2012**.
- [22] a) Nicewicz D.A., MacMillan D.W.C., *Science*, **322**, 77, **2008**; b) Nagib D.A., Scott M.E., MacMillan D.W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10875, **2009**; c) Shih H.W., Vander Wal M.N., Grange R.L., MacMillan D.W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13600, **2010**; d) Narayanam J.M.R., Stephenson C.R.J., *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 102, **2011**; e) Dai C., Narayanam J.M.R., Stephenson C.R.J., *Nature Chem.*, **3**, 140, **2011**; f) Nguyen J.D., Tucker J.W., Konieczynska M.D.,

- Stephenson C.R.J., *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 4160, **2011**; g) Ischay M.A., Lu Z., Yoon T.P., *J. Am. Chem. Soc.*, *132*, 8572, **2010**; h) Du J., Yoon T.P., *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 14604, **2009**; i) Yoon T.P., Ischay M.A., Du J., *Nature Chem.*, *2*, 527, **2010**.
- [23] a) Tehfe M.A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Blanchard N., Graff B., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *45*, 1746, **2012**; b) Lalevée J., Tehfe M.A., Dumur F., Gigmes D., Blanchard N., Morlet-Savary F., Fouassier J.P., *ACS Macro Lett.*, *1*, 286, **2012**; c) Tehfe M.A., Dumur F., Telitel S., Gigmes D., Contal E., Bertin D., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., Lalevée J., *Eur. Polym. J.*, *49*, 1040, **2013**; d) Lalevée J., Dumur F., Mayer C.R., Gigmes D., Nasr G., Tehfe M.A., Telitel S., Morlet-Savary F., Graff B., Fouassier J.P., *Macromolecules*, *45*, 4134, **2012**; e) Lalevée J., Telitel S., Xiao P., Lepeltier M., Dumur F., Morlet-Savary F., Gigmes D., Fouassier J.P., *Beilstein J. Org. Chem.*, *10*, 863, **2014**.
- [24] Konkolewicz D., Schröder K., Buback J., Bernhard S., Matyjaszewski K., *ACS Macro Lett.*, *1*, 1219, **2012**.
- [25] a) Fors B. P., Hawker C. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, *51*, 8850, **2012**; b) Treat N. J., Fors B. P., Kramer J. W., Christianson M., Chiu C-Y., Read de Alaniz J., Hawker C. J., *ACS Macro Lett.*, *3*, 580, **2014**.
- [26] a) Xu J., Jung K., Atme A., Shanmugam S., Boyer C., *J. Am. Chem. Soc.*, *136*, 5508, **2014**; b) Xu J., Atme A., Marques Martins A.F., Jung K., Boyer C., *Polym. Chem.*, *5*, 3321, **2014**; c) Mosnáček J., Ilčíková M., *Macromolecules*, *45*, 5859, **2012**; d) Zhang X., Zhao C., Ma Y., Chen H., Yang W., *Macromol. Chem. Phys.*, *214*, 2624, **2013**; e) Ma W., Chen H., Ma Y., Zhao C., Yang W., *Macromol. Chem. Phys.*, *215*, 1012, **2014**.
- [27] Zhang G., Song I. Y., Ahn K. H., Park T., Choi W., *Macromolecules*, *44*, 7594, **2011**.
- [28] Alfredo N. V., Jalapa N. E., Morales S. L., Ryabov A. D., Le Lagadec R., Alexandrova L., *Macromolecules*, *45*, 8135, **2012**.
- [29] You Y. Z., Hong C. Y., Bai R. K., Pan C. Y., *Macromol. Chem. Phys.*, *203*, 477, **2002**.
- [30] Quinn J. F., Barner L., Barner-Kowollik C., Rizzardo E., Davis, T. P., *Macromolecules*, *35*, 7620, **2002**.
- [31] Muthukrishnan S., Pan E. H., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., Davis T. P., Lewis D., Barner L., *Macromolecules*, *40*, 2978, **2007**.
- [32] a) Lu L., Zhang H. J., Yang N. F., Cai Y. L., *Macromolecules*, *39*, 3770, **2006**; b) Lu L. C., Yang N. F., Cai Y. L., *Chem. Commun.*, 5287, **2005**; c) Jiang W., Lu L., Cai Y., *Macromol.*

Rapid Commun., 28, 725, **2007**; d) Shi Y., Liu G., Gao H., Lu L., Cai Y., *Macromolecules*, 42, 3917, **2009**; e) Shi Y., Gao H., Lu L., Cai Y., *Chem. Commun.*, 1368, **2009**.

[33] Doran J., Suat Taskin O., Tasdelen M. A., Yagci Y., “Dyes and Chromophores in Polymer Science”, (Eds : Lalevée J., Fouassier J-P.), 320, **2015**, ISBN: 978-1-84821-742-3.

[34] Hu S., Malpert J. H., Yang X., Neckers D. C., *Polymer*, 41, 445, **2000**.

[35] Goto A., Scaiano J. C., Maretti L., *Photochem. Photobiol. Sci.*, 6, 833, **2007**.

[36] a) Guillaneuf Y., Bertin D., Gigmes D., Versace D.L., Lalevée J., Fouassier J.P., *Macromolecules*, 43, 2204, **2010**; b) Guillaneuf Y., Versace D.L., Bertin D., Lalevée J., Gigmes D., Fouassier J.P., *Macromol. Rapid Commun.*, 31, 1909, **2010** ; c) Versace D.L., Guillaneuf Y., Bertin D., Fouassier J.P., Lalevée J., Gigmes D., *Org. Biomol. Chem.*, 9, 2892, **2011**.

[37] a) Versace D.L., Lalevée J., Fouassier J.P., Guillaneuf Y., Bertin D., Gigmes D., *Macromol. Rapid Commun.*, 31, 1383, **2010** ; b) Versace D.L., Lalevée J., Fouassier J.P., Gigmes D., Guillaneuf Y., Bertin D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48, 2910, **2010**.

[38] Telitel S., Telitel S., Bosson J., Spangenberg A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Clément J.L., Guillaneuf Y., Gigmes D., Soppera O., *Adv. Materials Interfaces*, 1: 1400067. doi: 10.1002/admi.201400067, **2014**.

[39] Olivier A., Meyer F., Raquez J.M., Damman P., Dubois P., *Prog. Polym. Sci.*, 37, 157, **2012**.

[40] Morris J., S. Telitel, K. E. Fairfull-Smith, S. E. Bottle, J. Lalevée, J.L. Clément, Y. Guillaneuf, D. Gigmes, *Polym. Chem.*, 6, 754, **2015**.

[41] a) Belfied K. D., Crivello J. V., “Photoinitiated Polymerization”, Washington DC, ACS Symposium series 847, **2003**; b) “Photochemistry , UV Curing”, ed. Fouassier J. P., Research Signpost, Trivandrum India, **2006**; c) “Handbook of Vinyl Polymers”, ed. Mishra M. K., Yagci Y., CRC Press, Boca Raton, **2009**; d) Dietliker K.A., “Compilation of Photoinitiators commercially available for UV today”, Sita Technology Ltd, Edinburgh, London, **2002**; e) Crivello J.V., “Photoinitiators for Free Radical, Cationic , Anionic Photopolymerization”, John Wiley & Sons, Chichester, 2nd edn, **1998**; f) Cunningham A.F. Jr., Desobry V., in “Radiation Curing in Polymer Science”, Technology, ed. J. P. Fouassier , Rabek J.F., Elsevier Science Publishers LTD, London, 323, **1993**; g) Kunding E.P., Xu L.H., Kondratenko M., Cunningham A.F. Jr. , Kuntz M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 161, 2934, **2007**.

[42] a) Zhang T., Chen T., Amin I., Jordan R., *Polym. Chem.*, 5, 4790, **2014**; b) Tasdelen M. A., Ciftci M., Yagci Y., *Macromol. Chem. Phys.*, 213, 1391, **2012**.

- [43] a) Barbey R., Lavanant L., Paripovic D., Schüwer N., Sugnaux C., Tugulu S., Klok H.-A. *Chem. Rev.*, *109*, 5437, **2009**; b) Tsarevsky N. V., Matyjaszewski K., *Chem. Rev.*, *107*, 2270, **2007**; c) Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E., *Chem. Rev.*, *101*, 3661, **2001**; d) Gregory A., Stenzel M. H., *Prog. Polym. Sci.*, *37*, 38, **2012**; e) Cunningham M. F., *Prog. Polym. Sci.*, *33*, 365, **2008**; f) Braunecker W.A., Matyjaszewski K., *Prog. Polym. Sci.*, *32*, 93, **2007**; g) Nicolas J., Guillaneuf Y., Lefay C., Bertin D., Gigmes D., Charleux B., *Prog. Polym. Sci.*, *38*, 63, **2013**.
- [44] Tang H., Arulsamy N., Radosz M., Shen Y., Tsarevsky N. V., Braunecker W. A., Tang W., Matyjaszewski K., *J. Am. Chem. Soc.*, *128*, 16277, **2006**.
- [45] Zhang G., Song I. Y., Park T., Choi W., *Green Chem.*, *14*, 618, **2012**.
- [46] a) Tasdelen M.A., Uygun M., Yagci Y., *Macromol. Rapid Commun.*, *32*, 58, **2011**; b) Ishizu K., Kakinuma H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, *43*, 63, **2005**; c) Kwak Y., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, *43*, 5180, **2010**; d) Tasdelen M.A., Uygun M., Yagci Y., *Macromol. Chem. Phys.*, *211*, 2271, **2010**; e) Dadashi-Silab S., Tasdelen M. A., Kiskan B., Wang X., Antonietti M., Yagci Y., *Macromol. Chem. Phys.*, *215*, 675, **2014**; f) Ribelli T.G., Konkolewicz D., Pan X., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, *47*, 6316, **2014**; g) Chantasirichot S., Inoue Y., Ishihara K., *Polymer*, *61*, 55, **2015**.
- [47] Treat N. J., Sprafke H., Kramer J. W., Clark P. G., Barton B. E., Read de Alaniz J., Fors B. P., Hawker C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, *136*, 16096, **2014**.
- [48] Pan X., Lamson M., Yan J., Matyjaszewski K., *ACS Macro Lett.*, *4*, 192, **2015**.
- [49] Miyake G.M., Theriot J. C., *Macromolecules*, *47*, 8255, **2014**.
- [50] a) Tehfe M.A., Lalevée J., Morlet-Savary F., Graff B., Blanchard N., Fouassier J.P., *ACS Macro Lett.*, *1*, 198, **2012**; b) Lalevée J., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Graff B., Dumur F., Gigmes D., Blanchard N., Fouassier J.P., *Chimia*, *66*, 439, **2012**; c) Xiao P., Zhang J., Dumur F., Tehfe M.A., Morlet-Savary F., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J., *Prog. Polym. Sci.*, *41*, 32, **2015**.
- [51] a) Gibson V.C., O'Reilly R.K., Reed W., Wass D.F., White A.J.P., Williams D.J., *Chem. Commun.*, 1850, **2002**; b) Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., *Macromolecules*, *30*, 4507, **1997**; c) Nakanishi S.I., Kawamura M., Kai H., Jin R. H., Sunada Y., Nagashima H., *Chem. Eur. J.*, *20*, 5802, **2014**; d) Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott N. E., *Macromolecules*, *30*, 8161, **1997**; e) Xue Z., He D., Xie X., *Polym. Chem.*, *6*, 1660, **2015**.
- [52] Eckenhoff W. T., Biernesser A. B., Pintauer T., *Inorg. Chim. Acta.*, *382*, 84, **2012**.

- [53] a) Xue Z., Zhou J., He D., Wu F., Yang D., Ye Y. S., Liao Y., Zhou X., Xie X., Dalton Trans., 43, 16528, **2014**; b) Liu Y., Xu T., Zhang L., Cheng Z., Zhu X., Polym.Chem., 5, 6804, **2014**.
- [54] Zong G., Chen H., Qu R., Wang C., Ji N., J. Hazard. Mater., 186, 614, **2011**.
- [55] a) Mukumoto K., Wang Y., Matyjaszewski K., ACS Macro Letters, 1, 599, **2012**; b) Zhu G., Zhang L., Zhang Z., Zhu J., Tu Y., Cheng Z., Zhu X., Macromolecules, 44, 3233, **2011**.
- [56] Telitel S., Dumur F., Telitel S., Soppera O., Lepeltier M., Guillaneuf Y., Poly J., Morlet-Savary F., Fioux P., Fouassier J.P., Gimes D., Lalevée J., Polym. Chem., 6, 613, **2015**.
- [57] Nzulu F., Telitel S., Stoffelbach F., Graff B., Morlet-Savary F., Lalevée J., Fensterbank L., Goddard J.P., Ollivier C., Polym. Chem., **2015**, DOI: 10.1039/C5PY00435G.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les études réalisées dans ce manuscrit de thèse traitent principalement de l'utilisation de photosensibilisateur et de photoamorceurs pour les réactions de polymérisation induites par la lumière. Pour la polymérisation radicalaire conventionnelle, la polymérisation cationique et la polymérisation contrôlée/vivante, de nouveaux systèmes amorceurs ont été présentés. Grâce aux différentes techniques de caractérisation des mécanismes réactionnels ont pu être proposés.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la photopolymérisation radicalaire (FRP) en présence de composés construits sur la chimie du bore. En effet, les polymérisations radicalaires sont fortement inhibées par l'oxygène présent dans l'air. Pour éviter des dispositifs d'inertages coûteux, des organoboranes ont été présentés comme amorceurs en les combinant à des disulfures. Sous l'action de la lumière, des radicaux boryles étaient formés. Les organoboranes ont la particularité de convertir des radicaux peroxy (stables) formés lors des réactions de polymérisation sous air, en radicaux boryles. Ces radicaux boryles sont d'excellentes structures permettant l'amorçage de monomères acryliques. Ainsi, l'utilisation du système disulfure/organoboranes permet de réaliser des photopolymérisations radicalaires sous air. Ce comportement original a permis de développer des systèmes photoamorceurs de *Type I* et *II*. L'emploi de colorants comme photosensibilisateurs a permis de réaliser des photopolymérisations radicalaires dans des conditions douces d'irradiation.

Dans un deuxième temps, la polymérisation cationique (FRPCP) sous lumière visible a été étudiée. L'objectif principal était d'utiliser des conditions douces d'irradiation. En effet, les sources d'irradiation douces (lampe halogène, LED,...) sont moins nocives, peu énergivores et peu coûteuses contrairement aux lampes UV. Il y a ainsi un avantage économique et écologique dans cette démarche. Dans ce sujet plusieurs composés photosensibles ont été analysés : des dérivés de pyrrométhène et boranil, des molécules ayant des structures π et des molécules dont le squelette est le 1,3-bis(dicyanométhylène)indane. Ces molécules présentent de fortes propriétés d'absorption dans le visible, elles sont également capables de sensibiliser les sels d'iodonium. Cette décomposition permet ainsi d'amorcer la polymérisation cationique sous faible intensité lumineuse.

Dans un troisième temps, la polymérisation radicalaire contrôlée/vivante induite par de la lumière UV et visible a été présentée. Deux modes de polymérisation contrôlée ont été discutés : la NMP2 et l'ATRP2.

Des études ont été réalisées sur la photoréactivité des alcoxyamines et des macroalcoxyamines. Afin de mieux comprendre leur comportement sous irradiation lumineuse, une étude de leurs propriétés photochimiques a été effectuée. Les molécules étudiées devaient être photosensibles pour se décomposer sous irradiation lumineuse, la présence de groupement chromophore dans les structures de ces composés était un point clé. Une alternative pour éviter la synthèse d'alcoxyamines a été de développer la NMP2 *in-situ*. En effet, en combinant un photoamorceur de *Type I* avec un nitroso portant un groupement chromophore, une alcoxyamine a pu être formée sous irradiation.

Enfin, l'ATRP2 sous irradiation visible a été développée en utilisant de nouveaux complexes métalliques. Un nouveau complexe d'iridium possédant de bonnes propriétés d'absorption dans le visible a été employé comme catalyseur. Les résultats ont montré un caractère contrôlé/vivant lors de la polymérisation du MMA. Ce catalyseur est également efficace pour faire de la modification de surface.

Dans le développement de nouveaux complexes utilisables en ATRP2, le choix s'est ensuite porté sur les complexes de fer. Étant moins onéreux que l'iridium, et moins toxiques que d'autres complexes, ils présentent en effet de nombreux avantages. Les résultats ont également mis en évidence un caractère vivant ; un copolymère a pu être synthétisé. Cette approche a pu être utilisée pour de la structuration et de la modification de surface.

Plusieurs collaborations avec des équipes très actives ont permis de mener à bien ces travaux qui sont issus de deux projets ANR : NHC-X (Prof. Dennis Curran – Pittsburgh ; Dr. Nicolas Blanchard – Mulhouse ; Dr. Emmanuel Lacôte – Lyon) et IMPACT (Dr. Didier Gigmes ; Dr. Yohann Guillaneuf ; Dr. Frédéric Dumur – Aix Marseille).

Ces études ont donné lieu à 20 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture. J'espère que cela permettra d'ouvrir de nouvelles voies de recherches dans le futur.

Ces travaux de thèse m'ont permis d'avoir des connaissances en photopolymérisation radicalaire, cationique et radicalaire contrôlée, et ceci grâce à la diversité du sujet. La combinaison de deux projets ANR m'a notamment permis d'acquérir une large gamme de connaissance dans le domaine de la photochimie. La richesse de ce sujet de thèse m'a conduit à me familiariser avec diverses techniques de caractérisation, rendant mon parcours professionnel plus intéressant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1- SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

1. Généralités :

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser les groupements fonctionnels présents dans les molécules organiques. Le domaine du rayonnement infrarouge ou proche infrarouge correspond à la différence d'énergie entre deux états vibrationnels d'une molécule. La spectroscopie IR est bien adaptée à l'étude des réactions de polymérisation ou photopolymérisation, puisque l'on observe essentiellement des réactions sur des doubles liaisons, ouvertures de cycles.... Le spectre vibrationnel de la molécule se voit donc modifié (**Figure 1**).

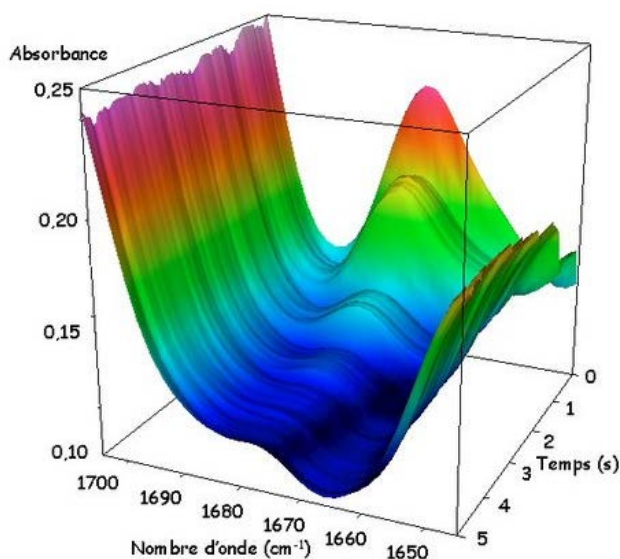


Figure 1 : Suivi par RT-FTIR de la disparition de la bande 1650-1700 cm⁻¹.

La spectroscopie à Transformée de Fourier repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson qui module le rayonnement IR d'analyse. Par démodulation du signal reçu, on obtient un spectre IR de l'échantillon en un temps très court, permettant de suivre une réaction avec une bonne résolution temporelle (< sec) particulièrement bien adaptée à la réaction de polymérisation.

2. Principe et dispositif expérimental :

Le principe de la **RT-FTIR** consiste à exposer l'échantillon simultanément à un rayonnement UV-Visible qui induit la polymérisation et à un faisceau d'analyse IR (**Figure 2**). La décroissance de l'absorption IR relative à la fonction acrylate réactive des monomères (qui traduit l'avancement de la polymérisation) peut ainsi être suivie en continu (**Figure 1**).

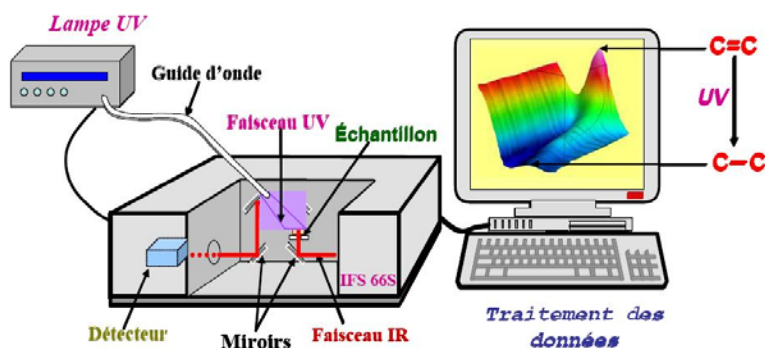


Figure 2 : Montage expérimental.

L'analyse quantitative par spectroscopie IR repose sur la loi de Beer-Lambert relative à l'absorption lumineuse.

Le dispositif expérimental est composé du spectromètre et des sources d'irradiation :

➔ Le spectromètre infra rouge Nexus 870 (Nicolet) qui permet en mode rapide d'enregistrer en moyenne 5 spectres par seconde, soit une résolution temporelle de 0,2 s.

➔ Les sources d'irradiations sont :

- deux sources visibles polychromatiques : une lampe Xénon (Xe) (**Figure 3**) (L8253 Hamamatsu) et une lampe fluorescente.
- des diodes laser qui sont des sources visibles monochromatiques (diode 405, 457, 473, 532, 635 nm) (**Figure 4**).
- La source UV est une lampe Mercure-Xénon (Hg-Xe) (L8252 Hamamatsu) dont le spectre d'émission s'étend de 250 à 450 nm (**Figure 5**).

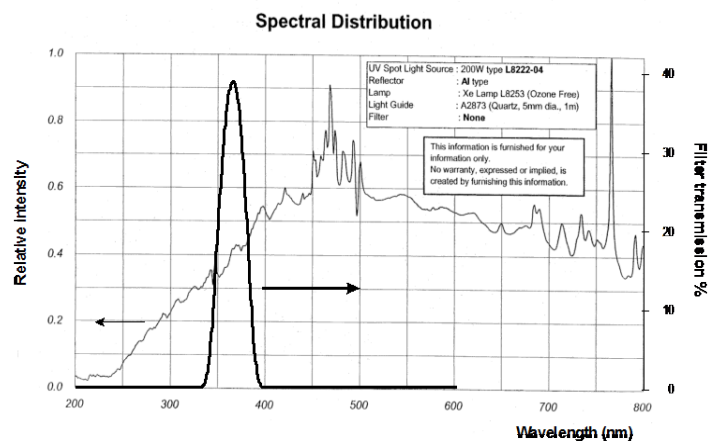


Figure 3 : Spectre d'émission d'une lampe Xe.

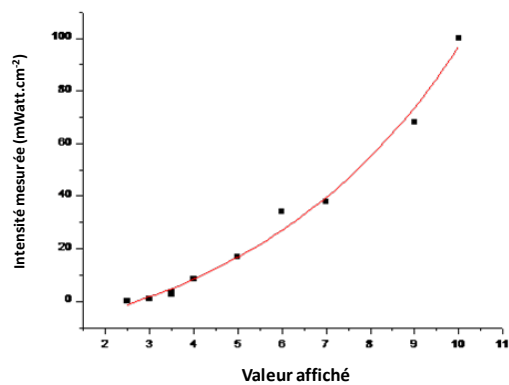


Figure 4 : Variation d'intensité de la diode en fonction de différentes valeurs affichées sur le contrôleur d'intensité.

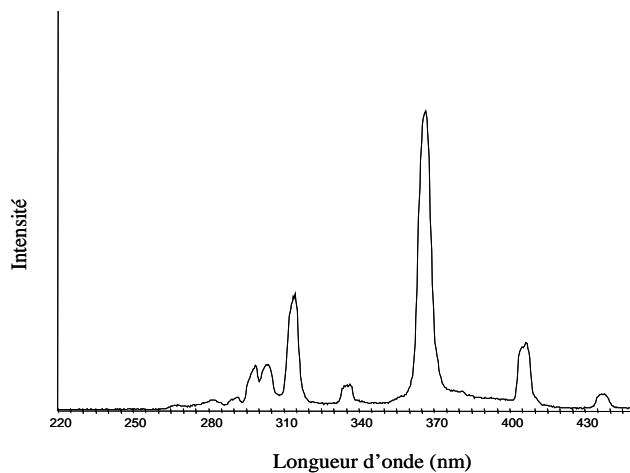


Figure 5 : Spectre d'émission de la lampe Hg-Xe.

3. Préparation des formulations :

a. Polymérisation en laminé :

La résine est appliquée entre deux films de polypropylène espacés par un anneau de téflon de 25 μm d'épaisseur dans le cas de monomères fluides (**HDDA**, **MMA...**). Pour les monomères relativement ou peu visqueux (**Ebecryl 605**, **TMPTA**, **EPT...**), le contrôle de l'épaisseur entre les deux films est réalisé par la mesure de la hauteur de la bande IR étudiée (selon la loi de Beer-Lambert, l'épaisseur de deux échantillons sera la même lorsque les densités optiques sont équivalentes).

On recouvre les deux films de polypropylène par deux pastilles en **BaF₂** (**Figure 6**). Ce montage diminue considérablement la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans le monomère pendant la polymérisation. **En effet, l'oxygène initialement présent sera rapidement consommé par le système photoamorceur en donnant une petite période d'inhibition et n'entrera plus en compte par la suite lors de la cinétique de polymérisation.**

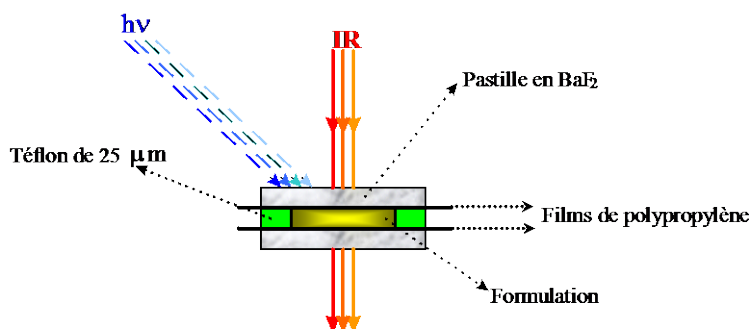


Figure 6 : Montage en laminé.

b. Polymérisation sous air :

La résine a été appliquée directement sur une pastille en **BaF₂** comme le montre la **Figure 7**. Ce montage permet de voir si on a (ou non) un effet de l'oxygène sur le mécanisme de polymérisation en comparant les résultats avec ceux obtenus en laminé. Le réglage de l'épaisseur de la formulation a été réalisé par spectre IR.

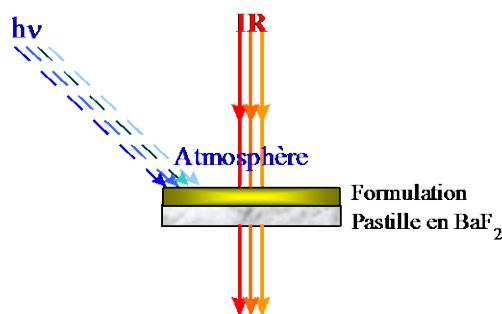


Figure 7 : Montage sous air.

c. Grandeurs caractéristiques :

Le résultat de l'expérience est une surface 3D (**Figure 1**) représentant l'absorbance en fonction de deux paramètres, le nombre d'onde et le temps. On peut extraire, soit un spectre à un temps donné, soit l'évolution temporelle de l'absorbance pour un nombre d'onde donné.

Les systèmes à base de monomères acryliques présentent des bandes d'absorption caractéristiques dans l'IR, en particulier à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} (pour l'**Ebecryl 605**) voire jusqu'à 1650 cm^{-1} pour le **TMPTA** et l'**EPT**. Dans cette étude, seuls les pics à 1635 cm^{-1} et à 1650 cm^{-1} ont été retenus. D'autres bandes caractéristiques sont observées en fonction du monomère utilisé.

Il est donc possible d'obtenir un profil de polymérisation de monomères acryliques en suivant l'évolution du taux de conversion au cours du temps (**Figure 8**).

Ce taux de conversion étant directement relié à la diminution des bandes d'absorption IR, il se calcule d'après l'équation suivante :

$$\Phi_c(t) = \frac{A_{1635}^o - A_{1635}^t}{A_{1635}^o} \times 100$$

A^o et A^t représentent l'aire de bande d'absorption IR à 1635 cm^{-1} avant et après irradiation au temps (t).

À partir de cette courbe de conversion, il est possible de déterminer les paramètres suivants :

- La période d'induction de la polymérisation due à la présence d'inhibiteurs (oxygène, stabilisants,...).

- La vitesse de polymérisation (R_p) que l'on égale à la tangente à la courbe donnant le taux de conversion en fonction du temps dans les premiers instants de la réaction (**Figure 8**).

$$R_p \left(mol.L.s^{-1} \right) = \frac{[M_0]}{t_2 - t_1} \times \frac{A_{1635}^{t_1} - A_{1635}^{t_2}}{A_{1635}^0} = [M_0] \times \frac{\Phi_c(t_2) - \Phi_c(t_1)}{(t_2 - t_1) * 100}$$

$[M_0]$ est la concentration initiale en doubles liaisons acrylates. Le R_p (ou V) est calculé dans les premiers instants de la polymérisation.

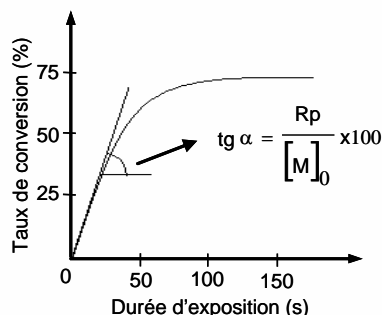


Figure 8 : Méthode de détermination de la vitesse de polymérisation.

2- PHOTOLYSE LASER ÉCLAIR

Le montage expérimental de photolyse laser éclair (**LFP** selon le terme anglo-saxon : Laser Flash Photolysis) ou encore spectrométrie d'absorption transitoire, représenté **Figure 9**, est constitué d'une source d'excitation laser impulsionnelle et d'un faisceau d'analyse se croisant à angle droit. Ce dispositif permet d'acquérir des informations spectrale et temporelle sur les intermédiaires réactionnels d'une réaction photochimique.

La source d'excitation est un laser Nd:Yag (Continuum Minilite II) ayant une durée d'impulsion autour de 7 ns et une énergie de 8 mJ par impulsion. La partie détection, ou spectromètre d'absorption transitoire, a été acquis auprès de la société Luzchem (Canada). Cet appareil (LFP-111) bénéficie du savoir faire dans le domaine de la LFP de Juan (Tito) C. Scaiano (Canada Research Chair in Applied Photochemistry, Université d'Ottawa).

Ce spectromètre est composé d'une lampe Xénon céramique comme lumière d'analyse, d'un monochromateur permettant de choisir la longueur d'onde d'observation des transitoires et

d'un photomultiplicateur comme détecteur. Le signal est digitalisé au travers d'un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 3000 – 300 MHz). L'ensemble du système est synchronisé par un ordinateur PC servant aussi à traiter les courbes expérimentales à l'aide du logiciel fourni par le constructeur.

La réponse de l'appareil est autour de 7 ns. Les cellules utilisées sont en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Le barbotage par de l'azote permet de diminuer la présence de l'oxygène (O_2) dans les solutions à analyser. Les solvants utilisés sont de qualité spectroscopique.

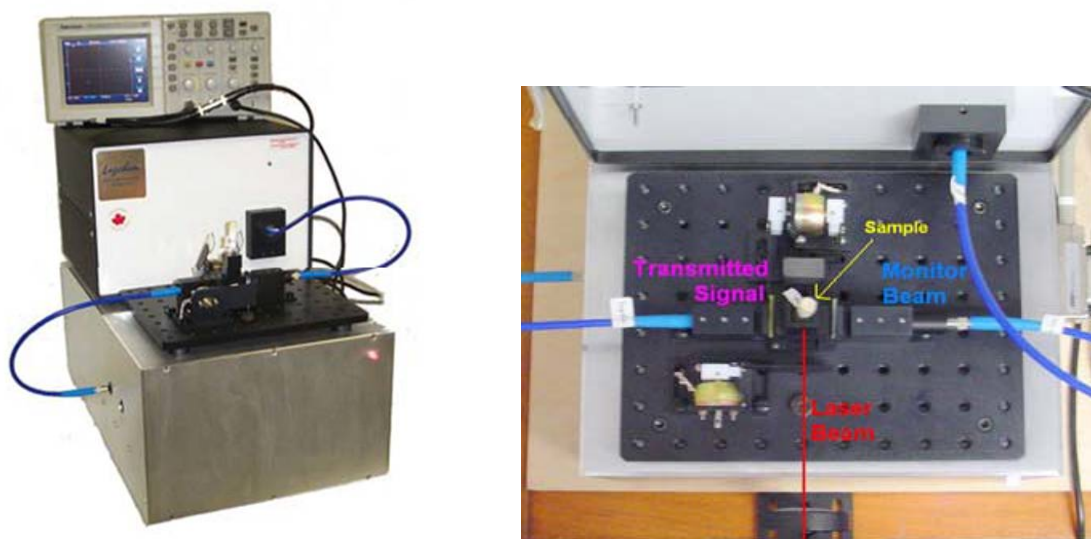


Figure 9 : L'absorption transitoire nanoseconde.

3- RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE (RPE)

1. Principe :

La résonance de spin électronique (RSE) ou RPE (Résonance Paramagnétique Électronique), est une méthode de spectroscopie sous champ magnétique. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe des espèces magnétiques (radicaux, éléments de transition, défauts de structure...) caractérisées par la présence d'un électron non apparié (appelé aussi électron célibataire) sur la couche de valence.

Son principe repose sur l'**effet Zeeman** : soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie d'un spin S se séparent en $(2S + 1)$ états, chacun affecté d'un nombre quantique m_S ($m_S = -S, -S+1, -S+2, \dots, S$). Ainsi, pour le cas d'un ion magnétique ne présentant qu'un seul électron célibataire (donc pour lequel $S = 1/2$), la présence du champ magnétique extérieur donne lieu à $(2S + 1) = 2$ états, correspondant à $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie magnétique associée à chacun de ces états est donnée par $m_S g \mu_B H$, où g est le facteur de Landé lorsqu'il s'agit d'un électron libre mais qui est désigné, dans le cas général, par *le facteur g* , et μ_B (qui est parfois noté β) est le magnéton de Bohr. Puis, sous l'action de la composante magnétique d'un rayonnement électromagnétique d'amplitude beaucoup plus faible, ayant une fréquence ν (fréquence dans le domaine des micro-ondes, GHz), un photon d'énergie $h\nu$ peut être absorbé (ou émis) si la séparation énergétique entre les deux niveaux de spin, c'est-à-dire $g\mu_B H$, se trouve égale à $h\nu$. C'est à cette valeur particulière de H que le phénomène de résonance se produit. Ainsi, la condition de résonance se résume par :

$$h\nu = E_f - E_i = g \mu_B H$$

Avec

- g = facteur de Landé (dans le cas d'un électron libre) ou *facteur g* en général;
- μ_B (ou β) = magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$);
- H = valeur du champ magnétique à la condition de résonance;
- h = constante de Planck ($h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J.s}$);
- ν = fréquence du champ micro-onde;
- E_f = énergie de l'état final;
- E_i = énergie de l'état initial.

D'une façon plus générale, lorsqu'il y a plus que 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S = 0$ et $\Delta m_S = \pm 1$. Les autres transitions sont généralement interdites, sauf s'il y a un mélange entre les niveaux.

La RPE concerne toutes les molécules ou les ions possédant au moins un électron non apparié tels que les radicaux libres formés par rupture d'une liaison covalente, par arrachement ou addition d'un électron... La RPE a de nombreuses applications aussi bien en chimie qu'en biologie et en physique du solide.

La RPE est la méthode la plus spécifique de caractérisation des radicaux libres transitoires intervenant dans une multitude de réactions chimiques parmi lesquelles figurent l'oxydation, la combustion, la photolyse et la radiolyse, les réactions de polymérisation, la réticulation des polymères ou leur dégradation.

Une description plus détaillée des fondements de la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) est donnée dans la référence¹.

2. Dispositif expérimental:

Deux spectromètres sont disponibles au sein de l'équipe, le MS400 (Magnettech) de type « benchtop spectrometer » et l'EMX Plus (Bruker) de type instrument modulaire et évolutif.

Un spectromètre RPE doit pouvoir générer un champ magnétique stabilisé, une onde électromagnétique ainsi que de détecter l'énergie absorbée par l'échantillon (Schéma 1 et Figure 10). Pour des raisons techniques, il est difficile de faire varier la fréquence d'un rayonnement micro-onde. C'est pourquoi en RPE, l'on travaille à fréquence fixe tout en faisant varier l'amplitude du champ magnétique (électro-aimant D).

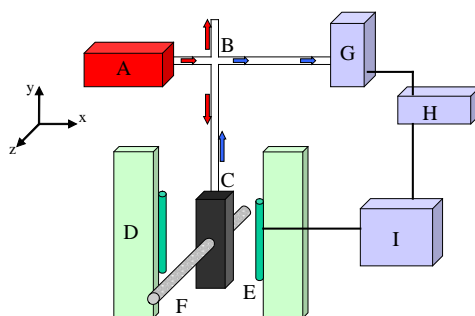


Schéma 1 : Principe d'un spectromètre RPE.

Un spectrophotomètre RPE est tout d'abord composé d'une **source d'onde électromagnétique** ou **klystron** (A), émettant un rayonnement micro-ondes autour de 9 GHz (bande X). L'onde est ensuite envoyée dans un **pont micro-onde** (B) de type « T magique ». Il

¹ Bertrand P., « Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique : Fondements », EDP Sciences - Collection : Grenoble Sciences, 2010.

permet, avec une seule connexion, de relier le générateur, « l'absorbeur » et le détecteur de micro-ondes. Les micro-ondes sont alors envoyées dans la **cavité résonnante** ou **cavité RPE (C)** où est placé **le tube contenant l'échantillon (F)**.

La cavité résonnante est constituée d'un matériau très conducteur permettant de stocker un maximum d'énergie issue de la source micro-onde. Les principales pertes d'énergie sont dues à l'absorption des micro-ondes par l'échantillon. C'est pourquoi on évitera l'utilisation d'un solvant polaire ayant une constante diélectrique élevée qui absorbera fortement les micro-ondes et empêchera la stabilisation de la cavité résonnante. Il est alors nécessaire de réduire fortement le volume de l'échantillon, notamment avec l'utilisation d'un capillaire. Il en est de même pour un échantillon polaire (conducteur). Le grand inconvénient de cette solution a pour effet de diminuer la quantité d'espèce paramagnétique, *de facto* l'amplitude du signal.

Le champ magnétique est généré par un **aimant (D)**, et peut atteindre une valeur maximale de 6000 Gauss.

L'onde électromagnétique ayant séjournée dans la cavité RPE, est analysée en sortie par le **détecteur (G)** et amplifiée par l'**amplificateur (H)**. Le **modulateur (I)** permet de faire le lien entre le signal de sortie et la modulation du champ en contrôlant les bobines (E).

La **Figure 10** est la photographie d'un des instruments utilisé pour les travaux de thèse, le MS 400 de Magnettech. Les spectres expérimentaux sont ensuite analysés et simulés à l'aide du logiciel WinSim (National Institute of Environmental Health Sciences).

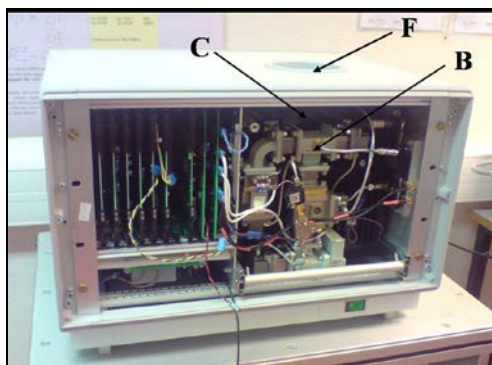


Figure 10 : La RPE MS 400 (sans capot) au laboratoire.

3. Capture et détection de radicaux : le mode " Spin Trapping " :

a. Principe :

La technique de spin-trapping doit son origine à une série de publications de la fin des années 1960 où plusieurs laboratoires ont décrit l'addition de radicaux sur des nitrones et des nitrosoalcanes ². La découverte majeure était l'obtention d'un adduit radicalaire dont la durée de vie était bien plus importante que le radical d'origine. Au même moment, la recherche sur les radicaux en biologie prenait un grand intérêt (ex : détection de l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$), mais se heurte au manque d'une méthode adéquate. Le spin-trapping est donc né de cette association et s'est tout d'abord fortement développé en biologie, puis dans le domaine de la chimie et de la physique. Le principe de cette méthode réside dans la réaction entre le radical étudié et une nitroène (ou un nitrosoalcane) formant un adduit paramagnétique stable pouvant être caractérisé par RPE stationnaire (**Figure 11**).

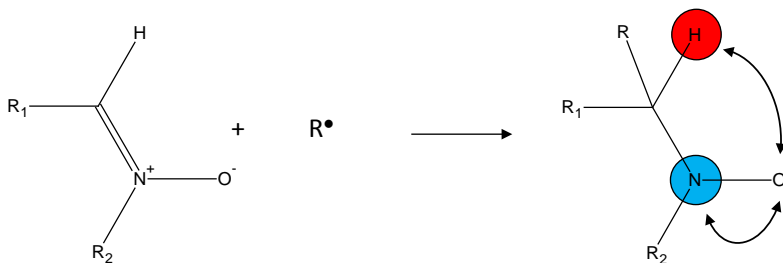


Figure 11 : Addition d'un radical sur une nitroène et représentation des couplages hyperfins (a_N en bleu et a_H en rouge), R^{\bullet} est en général un radical centré sur un atome de C, N ou O.

Ces nitroxydes sont particulièrement stables grâce à la délocalisation de l'électron célibataire sur l'atome d'azote et d'oxygène de la fonction nitroxyde (**Figure 12**).

² a) Mackor, A., Wajer, T.A.J.W., Tetrahedron Letters, 2115, **1966**; b) Iwamura, M., Inamoto, N., Chem. Soc. Japan, 40, 860, **1967**; c) Chalfont, G.R., Perkins, M.J., Horsfield, A., J. Am. Chem. Soc., 90, 7141, **1968**; d) Janzen, E.G., Blackburn, B.J., J. Am. Chem. Soc., 90, 5909, **1968**; e) Langercrantz, C., Forshult, S., Nature, 218, 1247, **1968**.

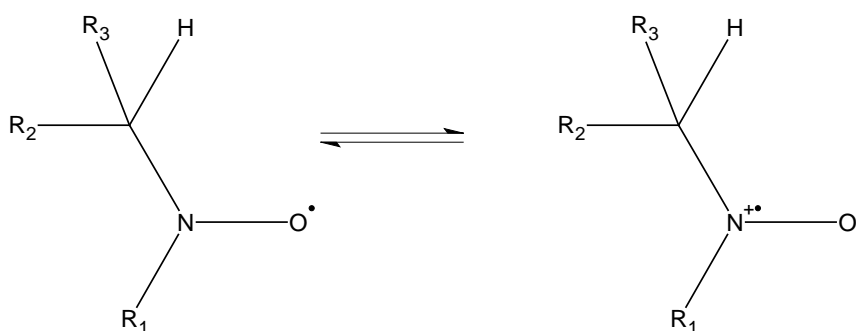


Figure 12 : Résonance du nitroxyde.

Le spectre RPE de l'adduit permet de déterminer la nature du radical additionné en mesurant les couplages hyperfins de l'électron célibataire avec les spins nucléaires de l'azote et de l'hydrogène en position α de la fonction nitroxyde (voir ci-dessous).

b. Les capteurs de radicaux : les « Spin-Traps » :

Les nitrones sont les « Spin Traps » (ST) les plus utilisés de part leur capacité à réagir avec des radicaux d'intérêt biologiques ($O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , etc.) et d'être solubles dans des milieux aqueux. Deux nitrones sont particulièrement efficaces, fiables et ont été largement utilisés en spin-trapping :

<p>α-phényl-N-<i>tert</i>-butylnitron (PBN) ³</p>	<p>5,5'-diméthyl-1-pyrroline-N-oxyde (DMPO) ⁴</p>

Ces deux molécules présentent l'avantage d'être peu sensibles à la lumière et permettent la capture des radicaux issus de photolyse. Les adduits avec PBN ont été plus étudiés; par conséquent, la base de données des couplages hyperfins de radicaux captés est plus importante.

³ Emmons, W.D., J. Am. Chem. Soc., 79, 5739, **1957**.

⁴ Bonnett, R., Brown, R.F.C., Clark, V.M., Sutherland, I.O., Todd, A., J. Chem. Soc., 2094, **1959**.

La DMPO présente l'avantage d'avoir un couplage hyperfin avec l'hydrogène en α exalté, dû à la contrainte du cycle, et permet de déterminer avec plus de précision la nature du radical capté.

c. Protocole expérimental :

Afin d'analyser les radicaux produits par photolyse, il est nécessaire d'effectuer les étapes suivantes :

- (i) Introduire un des deux spin-trap dans un tube RPE (verre exempt de radicaux libres) et le dissoudre dans un solvant le plus apolaire possible (ex : *tert*-butylbenzène). Plus le solvant est polaire, plus le diamètre du tube devra être faible afin de limiter l'absorption des micro-ondes par le solvant.
- (ii) Effectuer un spectre RPE de cette solution, afin de vérifier le bon état de conservation du spin-trap.
- (iii) Introduire le(s) produit(s) à tester et homogénéiser.
- (iv) Effectuer un spectre RPE (Blanc) afin de vérifier la non-réaction entre le produit et le spin-trap.
- (v) Irradier l'échantillon puis faire les mesures RPE de l'échantillon contenant des adduits radicalaires.

d. Simulation des spectres et interprétation :

Les spectres RPE obtenus sont simulés grâce au logiciel de simulation PEST WINSIM⁵. La présence d'interactions hyperfines avec un atome d'azote ($I=1$) et un atome d'hydrogène ($I=1/2$) présents sur le ST conduisent à la formation d'un spectre de raies sous la forme d'un triplet de doublet. Sur le **Schéma 2**, le couplage hyperfin avec l'azote engendre trois interactions, donc un triplet, puis l'interaction avec l'hydrogène engendre deux interactions, impliquant le dédoublement de chaque raie du triplet. Les doublets (dus à l'hydrogène) ont pour écart la constante de couplage hyperfin a_H et le triplet (dû à l'azote) est caractérisé par la constante a_N . Après avoir déterminé les couplages hyperfins des radicaux (a_N et a_H), ces paramètres sont introduits dans le logiciel de simulation afin de vérifier leur exactitude. Cette méthode est particulièrement importante lors d'un mélange de radicaux donnant un spectre très complexe.

⁵ Duling, D.R., J. Magn. Reson., 104, 105, **1994**.

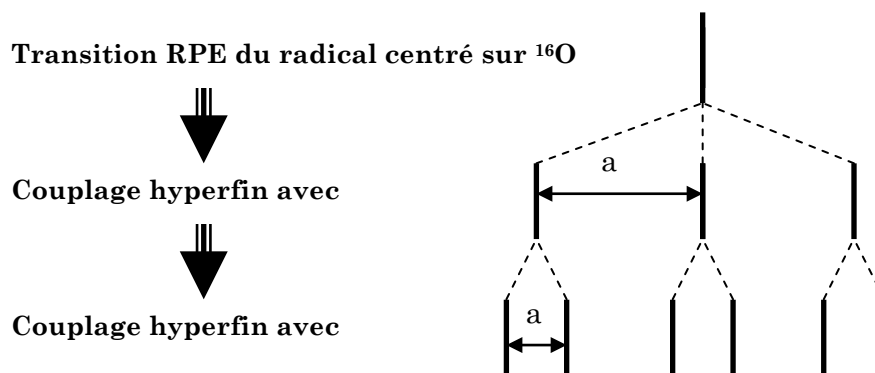


Schéma 2 : Origine des raies RPE (triplet de doublets) pour un radical nitroxyde issu de DMPO ou PBN.

4- CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE (SEC)⁶

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) est une technique qui fractionne les macromolécules. Cette technique est constituée d'un réservoir de solvant, d'un système de pompage, d'un injecteur, de jeux de colonnes et d'un détecteur de concentration (et éventuellement un détecteur de masse). Les SEC ont été réalisés dans le tétrahydrofurane (THF). Le mode opératoire est décrit dans la référence⁶. La SEC (Agilent 1260 de la série Infinity) a été calibré en utilisant le polystyrène PS-M EasiVial standard.

5- SPECTROMÉTRIE DE PHOTOÉLECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)⁵

Le principe de cette technique est de mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS). Les analyses ont été faites avec un spectromètre VG SCIENTA SES-2002.

6- RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE (RMN)

Cette technique détermine les propriétés de certains noyaux atomiques ayant un spin nucléaire (par exemple ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ...), en les plaçant dans un champ magnétique. Lorsque ces noyaux sont au contact du rayonnement électromagnétique, ils absorbent de l'énergie et la

⁶ Telitel S., Dumur F., Telitel S., Soppera O., Lepeltier M., Guillaneuf Y., Poly J., Morlet-Savary F., Fioux P., Fouassier J.P., Gigmes D., Lalevee J., Polymer Chemistry, 6, 613, 2015.

relâchent lors de la relaxation. Cette énergie relaxée correspond à une fréquence donnée qui dépend du champ magnétique et d'autres facteurs. Les spectres de RMN ^1H ont été analysés par Bruker Advance 400 (400.17 MHz) dans le chloroforme deutéré à 298K.

7- FLUORIMÉTRIE STATIONNAIRE

Les spectres de fluorescence stationnaire ont été réalisés grâce à un spectrofluorimètre Fluoromax-2 de Jobin-Yvon équipé d'un photomultiplicateur. En général, la solution étudiée est placée dans une cuve de quartz. Toutes les expériences ont été menées à la température de la salle 22°C (± 3). Les résultats sont obtenus avec un fluorimètre JASCO FP-750.

8- MESURE DES POTENTIELS REDOX

Un montage classique à trois électrodes a été utilisé pour mesurer les potentiels d'oxydoréduction (électrode auxiliaire en platine et électrode au calomel saturé (**ECS**) comme référence). La calibration du système a été faite en utilisant le ferrocène. Les produits sont dissous dans une solution d'acétonitrile saturée en azote et contenant 0,1 M de hexafluorophosphate de tétra-butylammonium comme sel de fond. Les potentiels redox donnés sont les potentiels de demi-vague. Les données ont été obtenues avec Voltalab 6 Radiometer.

9- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Les spectres d'absorption UV- Visible ont été obtenus sur un spectromètre UV-visible JASCO V730.

10- MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

La modélisation moléculaire permet dans le cadre de notre étude :

- de donner des informations et des pistes de réflexion sur les propriétés des molécules.
- d'anticiper les caractéristiques recherchées pour une molécule (absorption lumineuse, donneur d'hydrogène...).

Les logiciels utilisés sont les suivants :

- Hyperchem pour la conception et les premières optimisations des molécules ; modélisation en dynamique moléculaire puis en PM3.
- Gaussian 03 pour la modélisation finale.
- Interface graphique pour visualiser les molécules sur GaussView.